



EDUARDO SCHETTINI COSTA



GEOQUÍMICA DEPOSICIONAL DE METAIS E HIDROCARBONETOS NO ESTUÁRIO DO CANAL DA PASSAGEM (VITÓRIA-ES) E NO SISTEMA ESTUARINO DOS RIOS PIRAQUÊ-AÇÚ E PIRAQUÊ-MIRIM (ARACRUZ- ES)

Tese apresentada ao Programa de Pós-graduação em Oceanografia Ambiental da Universidade Federal do Espírito Santo, como requisito parcial para obtenção do título de Doutor em Oceanografia Ambiental.

Orientador: Prof. Dr. Renato Rodrigues Neto

**Aracruz
2014**

EDUARDO SCHETTINI COSTA

**GEOQUÍMICA DEPOSICIONAL DE METAIS E
HIDROCARBONETOS NO ESTUÁRIO DO CANAL DA
PASSAGEM (VITÓRIA-ES) E NO SISTEMA ESTUARINO
DOS RIOS PIRAQUÊ-AÇÚ E PIRAQUÊ-MIRIM (ARACRUZ-
ES)**

Tese apresentada ao Programa de Pós-graduação em Oceanografia Ambiental da Universidade Federal do Espírito Santo, como requisito parcial para obtenção do título de Doutor em Oceanografia Ambiental.

COMISSÃO EXAMINADORA

Prof. Dr. Renato Rodrigues Neto – Orientador
Universidade Federal do Espírito Santo

Prof. Dr. Alex Cardoso Bastos
Universidade Federal do Espírito Santo

Prof. Dr. Gilberto Fonseca Barroso
Universidade Federal do Espírito Santo

Prof. Dr. Rubens Cesar Lopez Figueira
Universidade de São Paulo

Prof. Dr. Paulo Roberto Martins Baisch
Universidade Federal do Rio Grande

“Talvez não tenha conseguido fazer o melhor, mas lutei para que o melhor fosse feito. Não sou o que deveria ser, mas Graças a Deus, não sou o que era antes”.

(Marthin Luther King)

AGRADECIMENTOS

A Deus primeiramente, por tornar este feito possível

Aos meus pais, minha esposa Adriana, meu irmão e familiares por todo o amor e apoio em minha vida.

A ANP, CAPES e FAPES pelo apoio financeiro.

Ao meu orientador e amigo Prof. Dr. Renato Rodrigues Neto pela confiança no meu trabalho.

Ao meu “co-orientador” e amigo Prof. Dr. George A. Wolff e minha amiga Dr. Anu Thompson pela ajuda nas análises geoquímicas e, principalmente, pela amizade.

Obrigado aos todos meus amigos, em especial do LabGAM: Carol Grilo, Bethânia, Carol Zotto, Denise, Ricardo, Michele, Sury, Lilian, Alexandra, Tatiana, Fernanda Lorena, Mariana, Fabian, Cesar, Carlos Eduardo e Jucilene pelo o apoio e todos os momentos de alegria.

Obrigado aos meus amigos de outros laboratórios pelo apoio. Em especial Tarcila e Estefânia pela ajuda nas análises de granulometria, Alex Evaristo pela ajuda na confecção dos mapas.

RESUMO

O estudo de testemunhos de sedimentos pode fornecer um registro histórico de várias influências no sistema aquático para a deposição de poluentes. Como forma de avaliar a deposição natural ou antrópica de metais e hidrocarbonetos em dois importantes estuários do Espírito Santo, o presente trabalho analisou os teores destes em três testemunhos (P1, P2 e P3) do estuário do Canal da Passagem e três testemunhos (PA05, 9bnorte e PM01) do Sistema Estuarino do Piraquê-Açú e Piraquê-Mirim (SEPAPM). Marcadores geoquímicos (isótopos estáveis $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{15}\text{N}$ e razão $\text{C}_{\text{org.}}/\text{N}_{\text{total}}$), granulometria, teor de carbonato e taxa de sedimentação (somente para o estuário Canal da Passagem) também foram analisados. Os resultados evidenciaram contribuição antrópica para os metais (Zn, Cd, Cu e Pb) e hidrocarbonetos petrogênicos no Canal da Passagem, o que não aparenta estar ocorrendo no SEPAPM, mesmo este apresentando maiores concentrações de metais. Essa concentração mais alta deve-se, possivelmente, ao elevado aporte desses elementos da Formação Barreiras para o SEPAPM. O arsênio no SEPAPM apresenta uma elevada concentração comparada a outros estuários, possivelmente devido ao aporte da Formação Barreiras e a deposição associada ao carbonato de cálcio e oxihidróxidos de Fe/Mn. O conteúdo orgânico também apresenta diferentes funções entre os estuários, sendo que no Canal da Passagem este está diretamente relacionado a deposição dos elementos metálicos, principalmente quando associados a compostos petrogênicos e derivados de efluentes domésticos. Esse padrão não ocorre no SEPAPM, onde o conteúdo orgânico não está diretamente associado aos metais. Essas contaminações por metais e hidrocarbonetos no Canal da Passagem são derivadas possivelmente de atividades que usam óleo e seus derivados, como atracagem de pequenas embarcações, além do escoamento de água pluvial contendo resíduos de pneus, combustíveis, lubrificantes e pastilhas de freio. O aumento do despejo de efluentes domésticos proveniente do elevado crescimento demográfico na região de Vitória também é um importante fator. O Sistema Estuarino do Piraquê-Açú e Piraquê-Mirim não apresentou qualquer indicação de um enriquecimento antrópico para os metais e contaminação por hidrocarbonetos petrogênicos.

ABSTRACT

The sediment cores study can provide a historical record of several influences for deposition of pollutants on the aquatic system. As a way to evaluate the natural or anthropogenic deposition of metals and hydrocarbons in two important estuaries of the Espírito Santo, this study examined the levels of these in three sediment cores (P1, P2 and P3) of the Passagem Channel estuary and three sediment cores (PA05, 9bnorte and PM01) of the Piraquê-Açú and Piraquê-Mirim Estuarine System (PAPMES). Geochemical markers ($\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{15}\text{N}$ stable isotopes and $\text{C}_{\text{org.}}/\text{N}_{\text{total}}$ ratio), grain size, carbonate content and sedimentation rate (Passagem Channel estuary only) were also analyzed. The results showed an anthropogenic contribution to metals (Zn, Cd, Cu and Pb), which does not happen in the PAPMES, even with higher concentrations of these metals. This difference is possibly due to high input of these elements from Barreiras Formation to the PAPMES. Arsenic in SEPAPM has a high concentration compared with others estuaries, possibly due to an input from the Barreiras Formation and to the deposition associated with the calcium carbonate and Fe/Mn oxyhydroxides. The organic content also presents different rules between the estuaries, being directly related with metallic elements deposition, especially when associated with petrogenic compounds and domestic effluents derivatives. This pattern does not occur in PAPMES, where the organic content is not directly associated with metals. These contaminations by metals and hydrocarbons in the Passagem Channel are possibly associated to activities that use oil or its derivatives (mooring small boats) and runoff containing waste tires, fuels, lubricants and brake pads. In addition, there is also the increase of the disposal of domestic sewage related to the high population growth in the region of the Great Vitória. The Piraquê-Açú and Piraquê-Mirim Estuarine System showed no indication of anthropogenic enrichment of metals and petrogenic hydrocarbons contamination.

LISTA DE TABELAS

Tabela.1: Concentração dos metais no material de referência SS-2 da EnviroMATTM.	21
Tabela 2: Parâmetros de operação do ICP-MS para as análises de metais.	22
Tabela 3: Índices das razão dos hopanos isômeros e estereoisômeros para os 3 testemunhos do Canal da Passagem.	42
Tabela 4: Matriz de correlação de Spearman ($p < 0,05$) entre os parâmetros estudados no testemunho P1 do Canal da Passagem.	45
Tabela 5: Matriz de correlação de spearman ($p < 0,05$) entre os parâmetros estudados no testemunho P2 do Canal da Passagem.	46
Tabela 6: Matriz de correlação de spearman ($p < 0,05$) entre os parâmetros estudados no testemunho P3 do Canal da Passagem.	47
Tabela 7: Valores mínimos e máximos das concentrações e FE para metais pesados estudados em sedimentos de diferentes ambientes aquáticos.	51
Tabela 8: Concentração dos metais pesados estabelecidas pela resolução CONAMA 454/2012 como orientação para a atividade de dragagem.	52
Tabela 9: Matriz de correlação de Spearman ($p < 0,05$) entre os parâmetros estudados no testemunho PA05 (Piraquê-Açú).	63
Tabela 10: Matriz de correlação de Spearman ($p < 0,05$) entre os parâmetros estudados no testemunho 9bnorte (confluência).	67
Tabela 11: Matriz de correlação de Spearman ($p < 0,05$) entre os parâmetros estudados no testemunho PM01.	70
Tabela 12: Valores mínimos, máximos, médios e desvio padrão (DP) das concentrações de metais e As nos testemunhos do Piraquê-Açú (PA05), Piraquê-Mirim (PM01) e confluência (9bnorte).	83
Tabela 13: Fator de carregamento mostrando a contribuição de cada variável do sedimento para três componentes (Apenas carregamentos acima de 0,400 foram apresentados)	85

Tabela 14: Concentrações mínimas e máximas de metais traço e As (µg/g) em sedimentos de diversos ambientes costeiros do mundo.	87
Tabela 15: Classificação do nível de enriquecimento de metais com base no fator de enriquecimento.	89
Tabela 16: Porcentagem de carbonato de cálcio nos três testemunhos do Canal da Passagem.	115
Tabela 17: Concentração total dos n-alcanos e terpanos em cada testemunho do Canal da Passagem.	115
Tabela 18: Concentrações totais dos metais (µg/g) nos 3 testemunhos do Canal da Passagem.	116
Tabela 19: Teores de areia, silte e argila nos três testemunhos nos do Canal da Passagem.	117
Tabela 20: Valores de $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{15}\text{N}$ nos testemunhos do Canal da Passagem.	117
Tabela 21: Valores de Isótopos estáveis (carbono e nitrogênio), razão C/N, carbono orgânico total, carbonato de cálcio, n-alcanos totais e terpanos totais para o testemunho PA05.	119
Tabela 22: Teores de areia, silte e argila no testemunho PA05.	120
Tabela 23: Concentração dos metais e arsênio no testemunho PA05.	122
Tabela 24: Valores de Isótopos estáveis (carbono e nitrogênio), razão C/N, carbono orgânico total, carbonato de cálcio, n-alcanos totais e terpanos totais para o testemunho 9bnorte.	124
Tabela 25: Teores de areia, silte e argila no testemunho 9bnorte.	125
Tabela 26: Concentração dos metais e arsênio no testemunho 9bnorte.	127
Tabela 27: Valores de Isótopos estáveis (carbono e nitrogênio), razão C/N, carbono orgânico total, carbonato de cálcio, n-alcanos totais e terpanos totais para o testemunho PM01.	130
Tabela 28: Teores de areia, silte e argila no testemunho PM01.	131
Tabela 29: Concentração dos metais e arsênio no testemunho PM01.	132

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Mapa geológico e geomorfológico do Sistema Estuarino da Baía de Vitória com os pontos amostrais dos testemunhos no estuário do Canal da Passagem.....	31
Figura 2: Distribuição vertical do teor de Areia, silte, argila, COT e CaCO_3 para o testemunho P1.	32
Figura 3: Distribuição vertical do teor de Areia, silte, argila, COT e CaCO_3 para o testemunho P2.	33
Figura 4: Distribuição vertical do teor de Areia, silte, argila, COT e CaCO_3 para o testemunho P3.	33
Figura 5: Distribuição vertical de $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{15}\text{N}$ para os testemunhos P1, P2 e P3 do Estuário do Canal da Passagem.	35
Figura 6: Gráfico com os teores de $\delta^{13}\text{C}$ e $\text{C}_{\text{org.}}/\text{N}_{\text{Total}}$ para os testemunhos P1, P2 e P3, além dos típicos níveis de $\text{C}_{\text{org.}}/\text{N}_{\text{Total}}$ e $\delta^{13}\text{C}$ para “inputs” orgânicos para ambientes costeiros. Adaptado de (Lamb, Wilson e Leng, 2006).	36
Figura 7: Distribuição vertical da concentração de n-alcanos e Hopanos para os testemunhos P1, P2 e P3 do Estuário do Canal da Passagem. Além da datação para os testemunhos descritos por Grilo et al. (2013).	38
Figura 8: a) Cromatograma de monitoramento de íons seletivo ($m/Z = 71$) da amostra 8-11cm do testemunho P1. b) Cromatograma de monitoramento de íons seletivo ($m/Z = 71$) da amostra 8-11 cm do testemunho P2. c) Cromatograma de monitoramento de íons seletivo ($m/Z = 71$) da amostra 8-11 cm do testemunho P3	39
Figura 9: Cromatograma de monitoramento de íons seletivo ($m/Z = 191$) da amostra 0-1 cm do testemunho P1 com os principais terpenos classificados.....	41
Figura 10: Distribuição vertical das concentrações dos metais traço para os testemunhos P1, P2 e P3.....	43
Figura 11: Distribuição vertical dos Fatores de Enriquecimento de cada metais traço para os testemunhos P1, P2 e P3.....	49
Figura 12: Pontos de coletas dos testemunhos no SEPAPM com a geologia e geomorfologia da área de estudo. Fonte: Modificado de Silva et al. (2013).....	59

Figura 13: Distribuição vertical da granulometria, teores de carbono orgânico total, de carbonato de cálcio, de $\delta^{13}\text{C}$, de $\delta^{15}\text{N}$ e valores de $\text{C}_{\text{org.}}/\text{N}_{\text{total}}$ para o testemunho PA05 (Piraquê-Açú).	61
Figura 14: Gráfico com os teores de $\delta^{13}\text{C}$ e $\text{C}_{\text{org.}}/\text{N}_{\text{Total}}$ para o testemunho PA05 (Piraquê-Açú), além dos típicos níveis de $\text{C}_{\text{org.}}/\text{N}_{\text{Total}}$ e $\delta^{13}\text{C}$ para “inputs” orgânicos para ambientes costeiros. Adaptado de Lamb, Wilson e Leng (2006)	62
Figura 15: Distribuição vertical da granulometria, teores de carbono orgânico total, de carbonato de cálcio, de $\delta^{13}\text{C}$, de $\delta^{15}\text{N}$ e valores de $\text{C}_{\text{org.}}/\text{N}_{\text{total}}$ para o testemunho 09bnorte (confluência).	65
Figura 16: Gráfico com os teores de $\delta^{13}\text{C}$ e $\text{C}_{\text{org.}}/\text{N}_{\text{Total}}$ para o testemunho 9bnorte (confluência), além dos típicos níveis de $\text{C}_{\text{org.}}/\text{N}_{\text{Total}}$ e $\delta^{13}\text{C}$ para “inputs” orgânicos para ambientes costeiros. Adaptado de Lamb, Wilson e Leng 2006.	66
Figura 17: Distribuição vertical da granulometria, teores de carbono orgânico total, de carbonato de cálcio, de $\delta^{13}\text{C}$, de $\delta^{15}\text{N}$ e valores de $\text{C}_{\text{org.}}/\text{N}_{\text{total}}$ para o testemunho PM01 (Piraquê-Mirim).	68
Figura 18: Gráfico com os teores de $\delta^{13}\text{C}$ e $\text{C}_{\text{org.}}/\text{N}_{\text{Total}}$ para o testemunho PM01 (Piraquê-Mirim), além dos típicos níveis de $\text{C}_{\text{org.}}/\text{N}_{\text{Total}}$ e $\delta^{13}\text{C}$ para “inputs” orgânicos para ambientes costeiros. Adaptado de Lamb, Wilson e Leng (2006).	69
Figura 19: Distribuição vertical da concentração dos n-alcanos totais para os testemunhos PA05 (Piraquê-Açú), 9bnorte (Confluência) e PM01 (Piraquê-Mirim). ..	72
Figura 20: Cromatograma de monitoramento de íons seletivo ($m/Z = 71$) da amostra 10cm do testemunho PA05 (Piraquê-Açú).	73
Figura 21: Distribuição vertical da concentração dos hopanóides totais para os testemunhos PA05 (Piraquê-Açú), 9bnorte (Confluência) e PM01 (Piraquê-Mirim). ..	75
Figura 22: Distribuição vertical das concentrações dos elementos maiores (Al e Fe), metais traço (Mn, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, V e Zn) e semimetal (As) para o testemunho PA05 (Piraquê-Açú).	77
Figura 23: Distribuição vertical das concentrações dos elementos maiores (Al e Fe), metais traço (Mn, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, V e Zn) e semimetal (As) para o testemunho 9bnorte (confluência).	80

Figura 24: Distribuição vertical das concentrações dos elementos maiores (Al e Fe), metais traço (Mn, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, V e Zn) e semimetal (As) para o testemunho PM01 (Piraquê-Mirim).	81
Figura 25: Plotagem do fator de carregamento para as variáveis estudadas nos sedimentos dos rios Piraquê-Açú (PA05) e Piraquê-Mirim (PM01 e confluência (9bnorte))......	84
Figura 26: Fator de enriquecimento dos metais (Fe, Mn, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, V e Zn) e semimetal (As) para o testemunho PA05 (Piraquê-Açú).	90
Figura 27: Fator de enriquecimento dos metais (Fe, Mn, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, V e Zn) e semimetal (As) para o testemunho 9bnorte (Confluência).	91
Figura 28: Fator de enriquecimento dos metais (Fe, Mn, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, V e Zn) e semimetal (As) para o testemunho PM01 (Piraquê-Mirim).	92
Figura 29: Distribuição da concentração molecular dos n-alcanos no testemunho P1.	118
Figura 30: Distribuição da concentração molecular dos n-alcanos no testemunho P2.	118
Figura 31: Distribuição da concentração molecular dos n-alcanos no testemunho P3.	119
Figura 32: Espectro de massa e fórmula estrutural do composto C ₂₃ Terpano tricíclico.	134
Figura 33: Espectro de massa e fórmula estrutural do composto C ₂₇ 18 α (H)-22,29,30-trisnorhopano-II (Ts).	135
Figura 34: Espectro de massa e fórmula estrutural do composto C ₂₇ 17 α (H)-22,29,30-trisnorhopano-II (Tm).	136
Figura 35: Espectro de massa e fórmula estrutural do composto Gamacerano.	137
Figura 36: Espectro de massa e fórmula estrutural do composto 17 α (H), 21 β (H) – hopanos.....	138

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO GERAL.....	14
MATERIAIS E MÉTODOS	19
2.1 DETERMINAÇÃO DOS METAIS PESADOS.....	20
2.1.1. Canal da Passagem.....	20
2.1.2. SEPAPM	22
2.2 DETERMINAÇÃO DOS HIDROCARBONETOS.....	23
2.3 DETERMINAÇÃO DOS ISÓTOPOS ESTÁVEIS $\delta^{13}\text{C}_{\text{ORG.}}$ E $\delta^{15}\text{N}_{\text{TOTAL}}$	25
2.4 DETERMINAÇÃO DO TEOR DE CARBONATO DE CÁLCIO	26
2.5 DETERMINAÇÃO GRANULOMÉTRICA SEDIMENTAR	26
2.6 ANÁLISE ESTATÍSTICA	27
2.6.1. Correlação de Spearman	27
2.6.2. Análise das componentes principais – “Principal components analysis” (PCA)	27
AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DOS PROCESSOS DE URBANIZAÇÃO NAS PLANÍCIES DE MARÉ DE UM ESTUÁRIO TROPICAL. ISÓTOPOS, HIDROCARBONETOS E METAIS.....	28
3.1 INTRODUÇÃO	29
3.2 ÁREA DE ESTUDO.....	30
3.2.1. Caracterização do Canal da Passagem	30
3.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO	31
3.3.1. Parâmetros geoquímicos.....	31
3.3.2. Hidrocarbonetos.....	37
3.3.3. Metais traço.....	42
3.4 CONCLUSÃO.....	53

ACUMULAÇÃO DE METAIS TRAÇO E HIDROCARBONETOS NO SISTEMA ESTUARINO DO PIRAQUÊ-AÇÚ E PIRAQUÊ-MIRIM, ARACRUZ-ES, BRASIL....	54
4.1 INTRODUÇÃO	56
4.2. ÁREA DE ESTUDO.....	57
4.2.1. Caracterização do SEPAPM.....	57
4.2.2. Coleta e processamento das amostras	59
4.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO	60
4.3.1. Geoquímica sedimentar	60
4.3.1.1. Testemunho PA05.....	60
4.3.1.2. Testemunho 9bnorte.....	64
4.3.1.3. Testemunho PM01	68
4.3.2. Hidrocarbonetos.....	71
4.3.3. Metais	75
4.4. CONCLUSÕES	93
CONSIDERAÇÕES FINAIS	95
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	99
ANEXOS	115

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO GERAL

Os estuários são ecossistemas que desempenham um importante papel na ciclagem de compostos orgânicos e inorgânicos, funcionando como receptores finais desses compostos, incorporando-os ao sedimento (Medeiros *et al.*, 2005). Devido as suas propriedades hidrofóbicas, os compostos orgânicos persistentes tendem a se adsorver ao material particulado em suspensão, sedimentando através da coluna d'água e depositando nos sedimentos estuarinos (Liu *et al.*, 2006; Ibbotson e Ibhadon, 2010). Esse material particulado é formado por argilominerais, oxihidróxidos de ferro e manganês, carbonatos, substâncias orgânicas (ácidos húmicos) e material biológico (algas, bactérias, plâncton), pode servir como carreador de compostos inorgânicos (i.e. metais) para o sedimento (Bahena-Manjarrez, Rozalez-Hos e Carranza-Edwards, 2002; Hatje, 2003; Banerjee *et al.*, 2012; Delgado *et al.*, 2012).

Muitos desses compostos orgânicos e inorgânicos apresentam fontes naturais. Contudo, cada vez mais os estuários vem sofrendo com o aumento da urbanização, que contribui significativamente no lançamento e acumulação desses compostos, podendo alcançar níveis de concentração que afetam a biota e a qualidade ambiental desses ecossistemas (Medeiros *et al.*, 2005; Sabadini-Santos *et al.*, 2009; Silva *et al.*, 2013). Como forma de estudar esses registros históricos de acumulação de poluentes, diversos estudos tem usado testemunhos de sedimentos como uma excelente forma de avaliar os efeitos antrópicos e de processos naturais nos sedimentos de ambientes costeiros (Chartejee *et al.*, 2009; Monteiro *et al.*, 2012; Zhang *et al.*, 2013).

A diferenciação da contribuição antropogênica versus a natural dos poluentes nos sedimentos e a quantificação precisa da contaminação são importantes e indispensáveis para produzir uma proteção efetiva e ações mitigadoras do ecossistema aquático (Liu *et al.*, 2010), o que auxilia no gerenciamento ambiental desses ecossistemas. A contribuição antrópica para os compostos orgânicos e inorgânicos nos estuários do estado do Espírito Santo já é avaliada em alguns estudos (De Jesus *et al.*, 2004; Souza, 2009; Conti e Nalesso, 2010; Grilo *et al.*, 2013).

O estado do Espírito Santo (ES) está inserido na região Sudeste do Brasil, fazendo fronteira com os estados da Bahia (ao norte), de Minas Gerais (a oeste) e do Rio de Janeiro (Sul). Por situar-se na fronteira leste do Brasil com o oceano

Atlântico, o ES possui uma vasta zona costeira com 10.547km² e 411km de extensão, correspondendo a 5,4% do litoral brasileiro (ANP, 2014). Com esta extensão costeira, o ES sempre concentrou sua população humana na região litorânea, sendo que em 1888 apenas 15,4% do território espírito santense era ocupado, tendo a agricultura como principal atividade (De Paula, 2006). A partir dos anos 50, esse cenário começou a mudar, onde a população urbana começou a aumentar em relação a rural, ultrapassando a mesma em meados dos anos 70 com o crescimento industrial, proporcionado principalmente pela implementação dos portos (Vitória, Tubarão, Barra do Riacho, Ubu e Capuaba) e das empresas Companhia Vale do Rio Doce (atual Vale), Companhia Siderúrgica Tubarão (Atual ArcelorMittal), Aracruz Celulose S.A. (Atual Fibria) e Samarco (Siqueira, 2009).

Atualmente, o estado do ES habita aproximadamente 3,5 milhões de pessoas, sendo que 81,2% dessa população encontram-se nos centros urbanos e 48% desses na região metropolitana (Rodrigues e Cruz, 2011; IJSN, 2014), onde situa-se o estuário do Canal da Passagem. Esse aumento populacional concentrado nas regiões urbanas geram pressões sobre os ecossistemas à volta, o que pode gerar impactos a esses ambientes. Com o Canal da Passagem não é diferente, estudos realizados neste estuário tem mostrado a influência antrópica nesse ecossistema, o qual De Jesus *et al.* (2004) apresentam uma contribuição de metais (Cu, Pb, Zn, Mn e Hg) nos sedimentos superficiais dessa região. Já Grilo *et al.* (2013) propõem que a região apresenta uma contribuição de esgotos domésticos para o material orgânico sedimentar, mesmo com elevado aporte orgânico do manguezal, associando esta ao crescimento populacional e industrial na região.

Diferentemente da região metropolitana, o município de Aracruz que comporta o SEPAPM, não apresenta uma elevada densidade demográfica, sendo que em 2010 havia uma população de 81.832 pessoas para uma área de 1.423,874 km² (IBGE, 2013). Essa baixa presença humana comparada a região metropolitana pode não apresentar uma elevada pressão ao SEPAPM, no entanto, grandes empreendimentos estão sendo ampliados ou instalados na região, como a ampliação da Portocel (Fibria e Cenibra) e Porto da Barra do Riacho, além da

construção do estaleiro JURONG. Isso poderia levar a região do SEPAPM a enfrentar os mesmos problemas que o Canal da Passagem.

Nesse sentido, o presente trabalho utilizou-se das ferramentas geoquímicas (C_{org}/N_{total} , e os isótopos $\delta^{13}C$ e $\delta^{15}N$), granulometria, carbonato de cálcio e carbono orgânico total e avaliou a contribuição antrópica em testemunhos coletados em dois importantes estuários do Espírito Santo: o Canal da Passagem, localizado ao centro da capital Vitória, possuindo uma intensa urbanização e industrialização ao seu entorno; e o Sistema Estuarino do Piraquê-Açú e Piraquê-Mirim (SEPAPM), localizado no município de Aracruz, aparentemente bem preservado (IEMA, 2014). Isto com o objetivo de confirmar as seguintes hipóteses:

- a) Há diferenças nos níveis dos metais traço e hidrocarbonetos entre os estuários.
- b) A matéria orgânica está associada a deposição dos metais traço e hidrocarbonetos.
- c) Os estuários do Canal da Passagem e SEPAPM estão sofrendo alguma contribuição antrópica na concentração dos metais traço e hidrocarbonetos.
- d) Os metais traço e hidrocarbonetos estão associadas a fontes urbanas.

Este trabalho apresenta os resultados das concentrações de metais e hidrocarbonetos em seis testemunhos de sedimento (três no estuário do Canal da Passagem e três no SEPAPM). Os testemunhos do Canal da passagem também foram analisados por Grilo *et al.* (2013) para outros parâmetros. Os do SEPAPM foram coletados durante o Projeto Casadinho entre o Programa de Pós-Graduação em Oceanografia Ambiental-UFES e o Programa de Pós-Graduação em Geoquímica Ambiental (UFF). As análises foram em parte custeadas pelo projeto “Avaliação de contaminantes (metais e hidrocarbonetos) na APA Costa das Algas de Santa Cruz e entorno em Aracruz – ES” da Fundação de Amparo à Pesquisa do Espírito Santo (FAPES). As análises de metais dos sedimentos do Canal da Passagem foram realizadas pelo Prof. Dr. Rubens C. L. Figueira da Universidade de São Paulo (USP). As análises de metais do SEPAPM foram realizadas no Laboratório de Geoquímica Ambiental da Universidade Federal do Espírito Santo. As análises dos Isótopos, carbonato e

hidrocarbonetos de ambos os estuários, bem como as análises de $C_{org.}/N_{total}$ e COT do SEPAPM, foram realizadas na Universidade de Liverpool, em parceria com o Prof. Dr. George A. Wolff (Através do programa de doutorado sanduiche da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior; CAPES). As análises de granulometria de ambos os estuários foram realizadas no Laboratório de Oceanografia Geológica em parceria com a Profa. Valéria da Silva Quaresma.

Além da introdução geral, esta tese foi organizada em capítulos da seguinte forma: 2) Materiais e métodos utilizados nas análises de metais e As, hidrocarbonetos, isótopos estáveis, carbonato de cálcio, razão $C_{org.}/N_{total}$, granulometria e estatística; 3) Estudo sobre o estuário do Canal da Passagem; 4) Estudo sobre o SEPAPM; 5) Considerações finais; 6) Referências Bibliográficas. Ressaltando que os capítulos 3 e 4 são retratados de forma independente para a confecção dos artigos derivados dessa tese.

CAPÍTULO 2

MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 DETERMINAÇÃO DOS METAIS PESADOS

2.1.1. Canal da Passagem

Os testemunhos foram coletados na região de planícies de maré com o uso de tubos de PVC, auxiliado por pistão e braçadeiras. As alíquotas dos testemunhos foram abertas mediante lixiviação por ataque ácido, segundo método SW 846 US EPA 3050B (USEPA, 1996), ou seja, a digestão parcial da amostra. Este método consiste em uma digestão ácida capaz de dissolver a maior parte dos elementos de origem antrópica. As análises de metais para os testemunhos do Canal da Passagem foram realizadas no Instituto Oceanográfico (USP) pelo Prof. Dr. Rubens Cesar Lopes Figueira.

Desta forma, entre 1 e 2 g de sedimento seco e homogeneizado foram digeridos com 10mL de HNO_3 (1:1) sob aquecimento a 95°C por 15 minutos. Em seguida, a solução foi resfriada e procedeu-se a adição de 5mL de HNO_3 concentrado, novamente sob aquecimento, por 30 minutos. Foram adicionados 5mL de HNO_3 concentrado até a completa oxidação da amostra, verificada pela ausência de vapores marrons. A solução foi evaporada até 5mL e resfriada, adicionando-se 2mL de água ultrapura (Milli-Q; $18.2 \text{ M}\Omega \text{ cm}^{-1}$) e 3mL de H_2O_2 30%, sob aquecimento. O procedimento continuou com a adição de 1mL de H_2O_2 30%, até a completa eliminação da matéria orgânica. A solução foi filtrada em papel de filtro faixa lenta e, a seguir, foi diluída para 100mL em balão volumétrico, procedendo-se então a análise por ICP-OES, conforme metodologia SW 846 USEPA 6010C (USEPA, 2013). Foram determinados os seguintes elementos: Cádmio (Cd), Cromo (Cr), Cobre (Cu), Níquel (Ni), Chumbo (Pb), Escândio (Sc) e Zinco (Zn), sendo a escolha dos metais para serem analisados conforme a legislação brasileira dispõe a nível de regulamentação para dragagem de sedimentos. Para a certificação do método, foi utilizado o material certificado de referência SS-2 (EnviroMATTM), com a digestão pelo mesmo método US EPA 3050B, sendo que a concentração e o desvio padrão de cada material para os metais analisados seguem na Tabela 1.

Tabela.1: Concentração dos metais no material de referência SS-2 da EnviroMATTM.

Metal	Material de Referência	Valor de referência (ppm)	Intervalo de confiança (ppm)	Intervalo de tolerância (ppm)	Valor analisado (ppm)	SD %
Zn	SS-2	467	444-490	337-597	438,04	0
Cd	SS-2	2	----	----	2,07	0,34
Sc	SS-2	----	----	----	4,87	0,1
Ni	SS-2	54	50-58	33-75	46,45	0,36
Cu	SS-2	191	182-200	139-243	170,00	0,27
Cr	SS-2	34	30-38	14-54	33,19	0,42
Pb	SS-2	126	116-136	68-184	98,10	0,59

- não possui.

Como forma de avaliar a condição de contaminação e impacto antropogênico nos ecossistemas marinhos por parte dos metais traço, diversos estudos têm usado com sucesso o Fator de Enriquecimento (FE) (Baptista Neto, Smith e Mcallister, 2000; Karageorgis, Katsanevakis e Kaberi, 2009; Banerjee *et al.*, 2012). O Fator de Enriquecimento foi calculado de acordo com a fórmula abaixo, modificado de (Ergin *et al.*, 1991):

$$FE = (M/Sc)_{\text{Amostra}} / (M/Sc)_{\text{Folhelhos}} \quad (1)$$

Onde,

M é a concentração de metal pesado referente. Normalmente, para a normalização dos metais, utiliza-se a concentração do Ferro (Fe) ou Alumínio (Al) como metais inertes. Neste estudo, para a normalização foi utilizado o metal Sc, o qual possui origem inteiramente natural (litogênica) (Buat-Ménard e Chesselet, 1979). Sendo este metal utilizado com sucesso para normalização da concentração de metais (Grousset *et al.*, 1999). Usualmente, são utilizados os valores médios da crosta continental de Wedepohl (1995) como “background” para o cálculo dos FE. Contudo, os valores da base dos testemunhos do Canal da Passagem foram utilizados como referências para essa normalização, por não apresentarem influência de contribuição antrópica.

2.1.2. SEPAPM

Os locais de amostragem dos testemunhos foram escolhidos de acordo com a interpretação sísmica. Sendo as coletas dos testemunhos realizadas através da inserção de tubos de PVC com o uso de um pistão e braçadeiras no canal de cada parte do estuário. Em laboratório, o testemunho foi seccionado a cada centímetro.

As alíquotas dos testemunhos foram abertas mediante lixiviação por ataque ácido, segundo método US EPA 3051A (USEPA, 2013), ou seja, a digestão parcial da amostra. Este método consiste em uma digestão ácida capaz de dissolver a maior parte dos elementos de origem antrópica.

Desta forma, cerca de 0,5g de sedimento seco e homogeneizado foram digeridos com 12ml de $\text{HNO}_3\text{:HCl}$ (3:1) em tubos de teflon com o uso de micro-ondas (CEM, MARXS X-PRESS), seguindo os seguintes parâmetros: 1ª rampa de temperatura 25°C a 175°C em 5:30min. e a 2ª rampa de 25°C a 175°C em 4:30min., ambas em potência de 1600 W. Em seguida, a solução foi resfriada e filtrada em papel de filtro faixa lenta e, a seguir, foi diluída para 100ml em balão volumétrico, procedendo-se então a análise por ICP-MS (Agilent, CX7500), seguindo os parâmetros na Tabela 2.

Tabela 2: Parâmetros de operação do ICP-MS para as análises de metais.

	Modo no gas	Modo He	Modo H ₂
RF power	1500W	1500W	1500W
RF Matching	1,68V	1,68V	1,68V
Sample Depth	8,0mm	8,0mm	8,0mm
Torch-H	0,7mm	0,7mm	0,7mm
Torch-V	0,3mm	0,3mm	0,3mm
Carrier gas	0,94L/min.	0,94L/min.	0,94L/min.
Makeup gas	0,10L/min.	0,10L/min.	0,10L/min.
Nebulizer Pump	0,10L/min.	0,10L/min.	0,10L/min.
S/C temp.	2°C	2°C	2°C
(70/140 m/Z)	1,487%	3,851%	1,607%
(156/140 m/Z)	1,428%	3,122%	4,225%

Foram determinados os seguintes elementos: Alumínio (Al), Arsênio (As), Cádmio (Cd), Cromo (Cr), Cobre (Cu), Ferro (Fe), Manganês (Mn), Níquel (Ni),

Chumbo (Pb), Vanádio (V) e Zinco (Zn). Para a certificação do método, foi analisado o materiais de referência (SS-2, EnviroMAT™), sendo que o percentual de recuperação desses elementos foram: 113% (Al), 106% (As), 92% (Cd), 121% (Cr), 94% (Cu), 100% (Fe), 105% (Mn), 97% (Ni), 81% (Pb), 108% (V) e 98% (Zn).

2.2 DETERMINAÇÃO DOS HIDROCARBONETOS

As análises dos hidrocarbonetos nos sedimentos dos testemunhos do Canal da Passagem e do SEPAPM foram realizadas no Laboratório de Biogeoquímica orgânica da Universidade de Liverpool, seguindo os seguintes procedimentos.

Os sedimentos seccionados de cada testemunho e congelados para posterior análise dos hidrocarbonetos. Cada sub-amostra foi liofilizada por um período de 72h a -40°C para a remoção total da água presente nas mesmas, sendo estas estocadas à -20°C até a realização das extrações. Todos os materiais e vidrarias foram propriamente limpos e calcinados, respectivamente, antes das análises. Os solventes usados são de qualidade analítica (HPLC- Sigma Aldrich), além de terem sido destilados.

Os lipídios em cada sub-amostra foram extraídos à partir de uma alíquota de aproximadamente 0,6g com a utilização de uma solução de diclorometano:metanol (proporção 9:1) e condicionada em banho ultrassom (SONICOR SC – 220TH) a 50 – 60Hz por 30min, sendo após esse tempo, centrifugadas (Modelo: Jouan MR23) por 15min. a 3000RPM e o sobrenadante transferido para um balão volumétrico com o auxílio de uma pipeta de Pasteur. Todo o procedimento descrito foi realizado três vezes para completa remoção dos lipídios do sedimento, com os extratos de cada “bateria” combinados em um balão volumétrico para cada amostra. Os extratos foram concentrados no balão volumétrico pela evaporação da mistura de solventes com a utilização de um evaporador rotativo (Modelo: Büchi RE111). A evaporação foi realizada até um residual de aproximadamente 1mL de solução, sendo esta transferida para frascos de reação. O solvente residual foi evaporado por meio de fluxo contínuo de nitrogênio (N₂).

Os extratos foram separados em duas frações (apolar e polar) por meio de uma coluna de sílica gel ativada (70-230 mesh), sendo transferidos para o topo da coluna com alumina (Al_2O_3). A fração dos hidrocarbonetos (apolar) foi eluída através da sílica com o uso de 4mL de hexano, enquanto a fração polar foi eluída com o uso de 2mL de diclorometano e 2mL de metanol.

A quantificação e identificação dos hidrocarbonetos foram realizadas por meio da injeção de 1 μL da amostra diluída em hexano em um cromatógrafo gasoso (CG) Trace 2000 Series (ThermoQuest) associado com um espectrômetro de massa (EM) Thermo Quest Finnigan Triple-Stage Quadrupole 7000. A injeção foi realizada através de um injetor on-column com taxa de fluxo de 1,2mL/min. conectado à uma coluna capilar de sílica fundida (Agilent J&W DB-5MS; 60m, 0.25mm, 10 μm), com fluxo constante de hélio como gás carreador. A rampa de temperatura do forno foi programada para 60°C de temperatura inicial por 1min., seguida de uma taxa de elevação de 6°C/min. até 170°C, então outra elevação a 2,5°C/min. até 315°C, permanecendo nesta temperatura final por 12min. A fonte de impacto de elétrons do EM operou em modo “full-scan” com espectro de massa entre 50 a 600 Thompsons por segundo e energia de ionização de 70eV. A temperatura da fonte de íons usada foi de 215°C e da interface entre o CG e EM foi de 320°C.

Os compostos foram identificados por comparação de seus espectros de massa e o tempo relativo de retenção com os disponíveis na literatura. Neste caso, os n-alcanos foram identificados através do cromatograma de monitoramento de íon (“Monitoring Ion Chromatogram”, “MIC”) pelos íons 57, 71 e 85. Já para os hopanos, foi utilizado o “MIC” para o íon 191. Dados quantitativos foram obtidos por comparação das áreas de pico do padrão interno com os compostos de interesse.

2.3 DETERMINAÇÃO DOS ISÓTOPOS ESTÁVEIS $\delta^{13}\text{C}_{\text{ORG.}}$ E $\delta^{15}\text{N}_{\text{TOTAL}}$

As análises dos isótopos estáveis nos sedimentos dos testemunhos do Canal da Passagem e do SEPAPM foram realizadas no Laboratório de Biogeoquímica orgânica da Universidade de Liverpool, seguindo os seguintes procedimentos.

Com a remoção do carbono inorgânico (na forma de carbonatos), o sedimento foi pesado (entre 5 a 30mg, peso seco) em duplicatas com o auxílio de uma balança de alta precisão (0,1µg) modelo XP2U da METTLER TOLEDO. Esse sedimento foi pesado em cápsulas de estanho e levado imediatamente para análise de Isótopos Estáveis totais.

Juntamente com as amostra, foram utilizados dois padrões (USGS40 e USGS41) de L- ácido glutâmico (U.S. Geological Survey, Reston, Virginia 20192) para calibração e cálculos do teor de isótopos nas amostras. Foram pesadas seis réplicas de cada padrão (peso entre 0,5 e 0,75mg), sendo essas réplicas analisadas concomitantemente com as amostras de sedimentos pesadas previamente.

As amostras e os padrões foram analisadas em baterias de 18 amostras em duplicatas (total de 36) e 2 padrões em 6 réplicas (total de 12), totalizando 48 amostras por corrida. Os isótopos estáveis totais foram analisados em um Analisador Elementar CHNSO (Costech ECS 4010), com interface de fluxo contínuo (Thermo Scientific ConFlo IV) acoplado a espectrômetro de massa com razão isotópica (Thermo Electron Delta Plus) (“Elemental Analyzer – Isotopic Ratio Mass Spectrometer”, EA – IRMS). A razão isotópica de cada amostra foi referenciada contra o material padrão seguindo a fórmula a seguir:

$$\delta^{13}\text{C}_{\text{org.}} \text{ ou } \delta^{15}\text{N}_{\text{Total}}(\text{‰}) = \left[\left(\frac{R_{\text{Amostra}}}{R_{\text{Padrão}}} \right) - 1 \right] \times 10^3 \quad (2)$$

Onde, R é a razão $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ ou $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$. Baseado nas réplicas dos padrões utilizados, a precisão analítica foi melhor que 0,1‰ e 0,3‰ para $\delta^{13}\text{C}_{\text{org.}}$ e $\delta^{15}\text{N}_{\text{Total}}$, respectivamente.

2.4 DETERMINAÇÃO DO TEOR DE CARBONATO DE CÁLCIO

As análises dos teores de carbonatos nos sedimentos dos testemunhos do Canal da Passagem e do SEPAPM foram realizadas no Laboratório de Biogeoquímica orgânica da Universidade de Liverpool, seguindo os seguintes procedimentos

Cerca de 100mg de sedimento seco e macerado foi pesado e inseridos em tubos de centrifugação. Essas amostras sofreram ataque ácido com a adição de 2mL de ácido clorídrico (HCl) a 10% para a remoção do carbono inorgânico na forma de carbonato. A adição do ácido diluído continuou até a efervescência cessar totalmente, com isso, foi gotejado HCl concentrado nas amostras para total vaporização do carbonato. Após isso, a solução foi diluída com água ultrapura (miliQ), sendo esta levada para a centrifugação por 10min. a 3000RPM, sendo o sobrenadante retirado com o auxílio de uma pipeta de pasteur, sobrando apenas o sedimento livre do carbonato, este procedimento de lavagem foi repetido 3 vezes para cada amostra. O sedimento sem carbonato foi então liofilizado e repesado, onde a diferença entre o peso antes e após a remoção é o teor de carbonato na amostra.

2.5 DETERMINAÇÃO GRANULOMÉTRICA SEDIMENTAR

As análises de granulometria nos sedimentos dos testemunhos do Canal da Passagem e do SEPAPM foram realizadas no Laboratório de Oceanografia Geológica da Universidade Federal do Espírito Santo, seguindo os seguintes procedimentos.

Cerca de 5g de sedimento seco foi submetido a queima do material orgânico através da adição de peróxido de hidrogênio (H_2O_2), pelo seguinte procedimento: As amostras foram dispostas em béqueres de vidros previamente limpos seguido da adição do H_2O_2 . Estas foram submetidas ao aquecimento (temperatura de 70°C) com o uso de uma chapa aquecedora por um período de 7h, com a adição de mais peróxido ao fim da efervescência. Após este período, as amostras foram lavadas três vezes com água destilada e peneiradas (<2mm) para uso em um analisador de partículas a laser (Mastersizer 3000 - MALVERN).

2.6 ANÁLISE ESTATÍSTICA

Todas as análises estatísticas foram realizadas através do programa JMP 10.0.0 (SAS institute Inc.).

2.6.1. Correlação de Spearman

Com o objetivo de observar possíveis correlações entre os parâmetros estudados dos quais não apresentaram uma distribuição normal, foi utilizado o coeficiente de correlação de Spearman, o qual foi calculado através da seguinte fórmula:

$$\rho = \frac{6 \sum d_i^2}{(n^3 - n)} \quad (2)$$

Sendo,

d_i é a diferença entre cada posto de valor correspondente das variáveis x e y ; n é o número dos pares dos valores.

2.6.2. Análise das componentes principais – “*Principal components analysis*” (PCA)

A PCA foi realizada com o intuito de observar possíveis agrupamentos nos parâmetros analisados, e consiste em promover uma transformação linear nos dados de modo que os dados resultantes desta transformação tenham suas componentes mais relevantes nas primeiras dimensões, em eixos denominados principais.

CAPÍTULO 3

**AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DOS PROCESSOS DE
URBANIZAÇÃO NAS PLANÍCIES DE MARÉ DE UM ESTUÁRIO
TROPICAL. ISÓTOPOS, HIDROCARBONETOS E METAIS**

3.1 INTRODUÇÃO

Estudos realizados em estuários têm mostrado que o aumento da atividade antrópica próxima desses ecossistemas pode acarretar no acúmulo de contaminantes no sedimento (Jones e Turki, 1997; Binning e Baird, 2001; Lee e Cundy, 2001; Bahena-Manjarrez, Rosales-Hoz e Carranza-Edwards, 2002; Rosales-Hoz, Cundy e Bahena-Manjarrez, 2003). Sedimentos podem fornecer um registro histórico do sistema aquático e diversos fatores que o influenciam, indicando por exemplo os níveis de “background” naturais e acumulação dos elementos introduzidos pelo homem por um longo período de tempo (Winkels *et al.*, 1993; Buckley, Smith e Winters, 1995; Kostaschuk *et al.*, 2008). Esses contaminantes do ambiente aquático podem ser de natureza inorgânica e orgânica, sendo, respectivamente, os metais pesados (Anithamary, Ramkumar e Venkatramanan, 2012) e os derivados de óleos (Maioli *et al.*, 2010; Ahad *et al.*, 2011) fontes da contribuição antrópica.

A diferenciação da contribuição antropogênica versus a natural dos contaminantes nos sedimentos e a quantificação precisa da contaminação humana são importantes e indispensáveis para produzir uma proteção efetiva do ambiente aquático e ações mitigadoras (Liu *et al.*, 2010). No Brasil, contribuição humana de metais e derivados de óleo em sedimentos estuarinos já é registrada por diversos autores (Carvalho *et al.*, 1999; Carreira *et al.*, 2002; Machado *et al.*, 2004; Monteiro *et al.*, 2012; Silva *et al.*, 2013). Em contraste, pouco se conhece sobre o grau de contaminação dos sedimentos estuarinos no estado do Espírito Santo. Grilo *et al.* (2013) analisou triterpenóides, razão C_{org}/N_{total} , taxa de sedimentação e carbono orgânico total (COT) nas mesmas amostras consideradas neste trabalho e encontrou uma forte influência terrígena na composição orgânica sedimentar da região, bem como uma contaminação por compostos fecais. Uma vez que a região estudada apresenta uma intensa urbanização e industrialização (Grilo *et al.*, 2013), atividades antrópicas também podem contribuir para o acúmulo dos metais e compostos petrogênicos, colaborando para a degradação da qualidade ambiental. Nesse sentido, o presente estudo busca complementar os resultados de Grilo *et al.* (2013), avaliando as concentrações dos metais traço e hidrocarbonetos (*n*-alcanos e hopanos) e indicadores da qualidade da matéria orgânica (isótopos $\delta^{13}C$ e $\delta^{15}N$).

Além disso, várias fontes urbanas de aporte de contaminantes para o estuário são discutidas.

A razão C_{org}/N_{total} , e os isótopos $\delta^{13}C$ e $\delta^{15}N$ tem sido utilizadas como ferramentas para determinar a origem/destino da matéria orgânica, juntamente na avaliação e monitoramento da qualidade de ecossistemas aquáticos (Fry, Gace e McClelland, 2003; Liu *et al.*, 2006; Rumolo *et al.*, 2011; Di Leonardo *et al.*, 2012; Gao, Yang e Wang, 2012). Esses “proxies” podem ser utilizados para associar os metais, As e hidrocarbonetos a um tipo de processo ou fonte, uma vez que estes podem estar ligados ao carbono orgânico aquático, formando complexos e influenciando as suas distribuições (Marchand *et al.*, 2006). Assim, o estudo de registros sedimentares é extremamente importante no auxílio para determinar a influência natural/antrópica e no grau de contaminantes incorporados ao sedimento. Baseado nas conclusões de Grilo *et al.* (2013), três hipóteses são testadas neste trabalho: a) A área de estudo acumula contaminantes metais e hidrocarbonetos; b) Os nível dos contaminantes aumentam com as atividades associadas ao uso de óleo e derivados; c) Esgotos domésticos também são uma importante fonte de metais para o estuário.

3.2 ÁREA DE ESTUDO

3.2.1. Caracterização do Canal da Passagem

O Estuário do Canal da Passagem está situado na porção nordeste do sistema estuarino da Baía de Vitória (Figura 1). A região é caracterizada pela predominância de ventos do setor nordeste com velocidades entre 4,6 a 5m/s, a qual é alterada nos períodos de abril a julho com a entrada de frentes frias, tendo a direção dos ventos predominantes do sudeste (Nascimento *et al.*, 2013). Segundo estes autores, a região possui um regime de micromaré (<2m) semidiurno, com a principal componente lunar M_2 , com um período de 12,42h. Segundo Guimarães, (1995), o Canal da Passagem possui profundidade média 4,7m, com máxima de 9m.

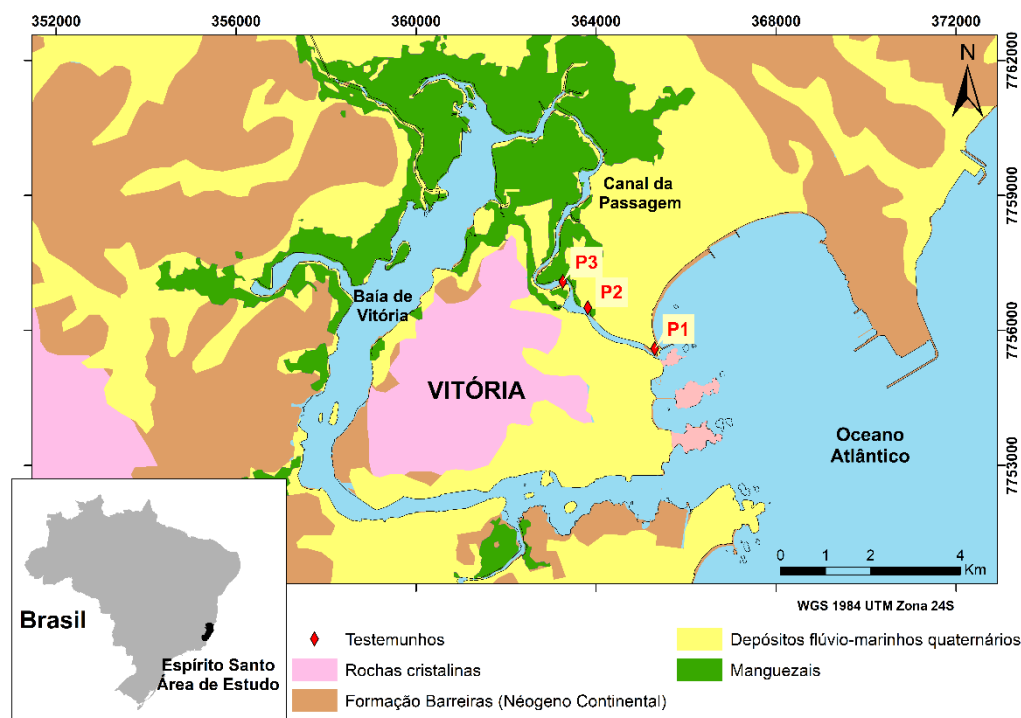


Figura 1: Mapa geológico e geomorfológico do Sistema Estuarino da Baía de Vitória com os pontos amostrais dos testemunhos no estuário do Canal da Passagem.

O Sistema Estuarino da Baía de Vitória apresenta três unidades geomorfológicas distintas: Rochas Cristalinas, Formação Barreiras e as Planícies costeiras com depósitos flúvio-marinhos quaternários (Junior, Bastos e Quaresma, 2009), sendo o Canal da Passagem mais envolvido pelos depósitos quaternários. Em relação a faciologia, D'Agostini (2005) coloca o Canal da Passagem como representado por fácies de areia muito fina a fina e areia média.

Santos (2011) descreve a salinidade média da região do Canal da Passagem entre 20,51 a 22,03 PSU, com valor mínimo de 15,16 PSU próximo a desembocadura do rio Santa Maria da Vitória, o que indica uma grande penetração da cunha salina no estuário.

3.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.3.1. Parâmetros geoquímicos

Os teores de Carbono Orgânico Total (COT) e da razão Carbono orgânico/Nitrogênio total (C_{org}/N_{total}) usados neste trabalho são também descritos por Grilo *et al.* (2013). Observando os resultados de $CaCO_3$ nos sedimentos

próximo a desembocadura do Canal da Passagem, nota-se um decréscimo no teor do mesmo em direção a superfície, um comportamento relativamente contrário ao teor de COT. Já para os sedimentos mais a dentro do estuário (P2 e P3), não há muita variação no teor carbonático do perfil vertical, além de apresentar menores concentrações comparadas ao P1. O conteúdo carbonático na desembocadura (P1; Figura 2) está provavelmente relacionado a grãos mais grosseiros originários da plataforma continental carbonática típica da costa do Espírito Santo (Albino, 1999). No Caso do P2 e P3 (Figura 3 e 4, respectivamente), o CaCO_3 pode estar associado ao material de conchas de organismos.

Similarmente ao teor de CaCO_3 , o teor de areia no P1 decresce em direção à superfície. Padrão similar ocorre nos sedimentos mais adentro do estuário (P3), mas nesse local há um maior conteúdo de partículas finas (Silte e argila) comparado ao encontrado na desembocadura (P1).

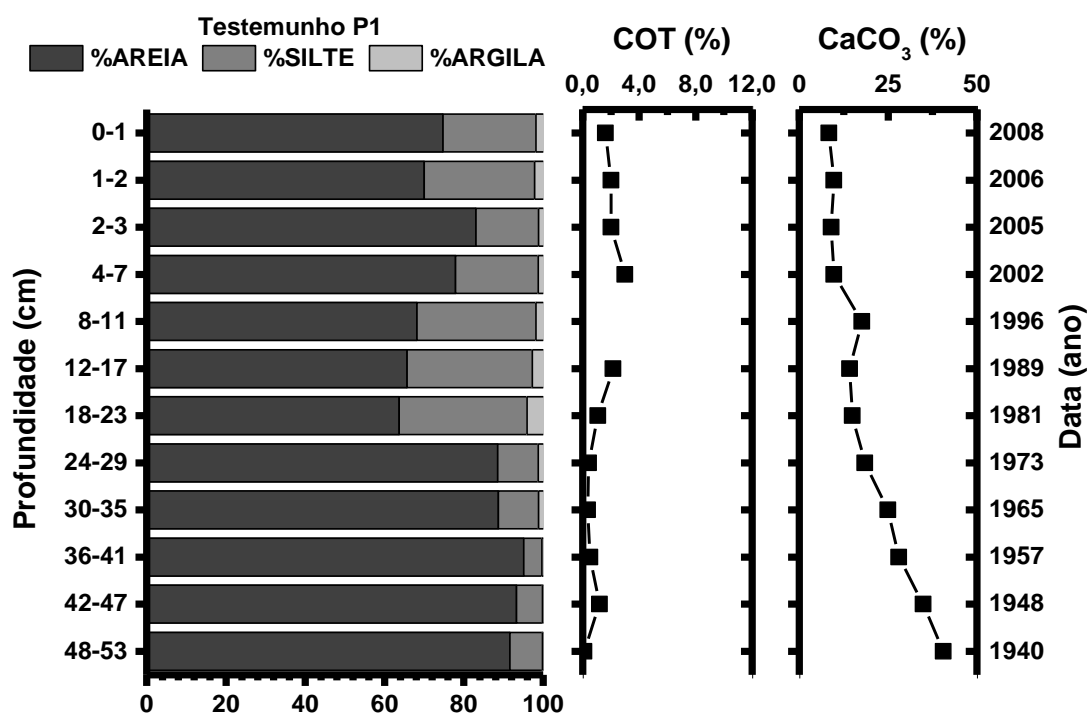


Figura 2: Distribuição vertical do teor de Areia, silte, argila, COT e CaCO_3 para o testemunho P1.

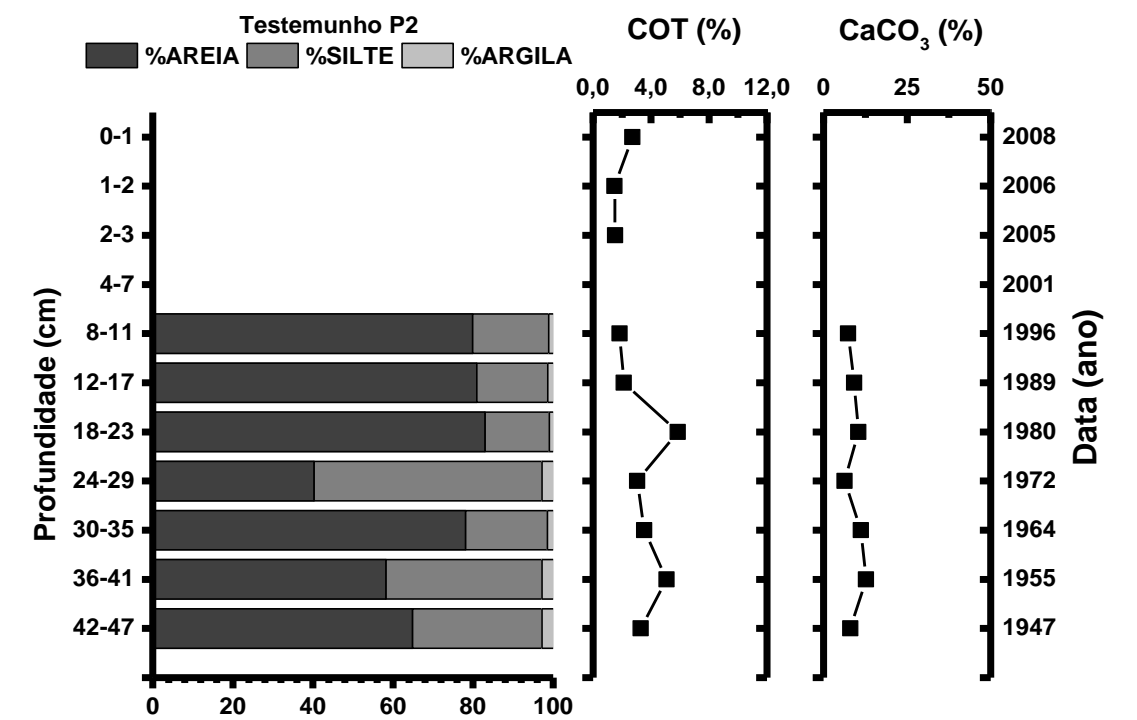


Figura 3: Distribuição vertical do teor de Areia, silte, argila, COT e CaCO₃ para o testemunho P2.

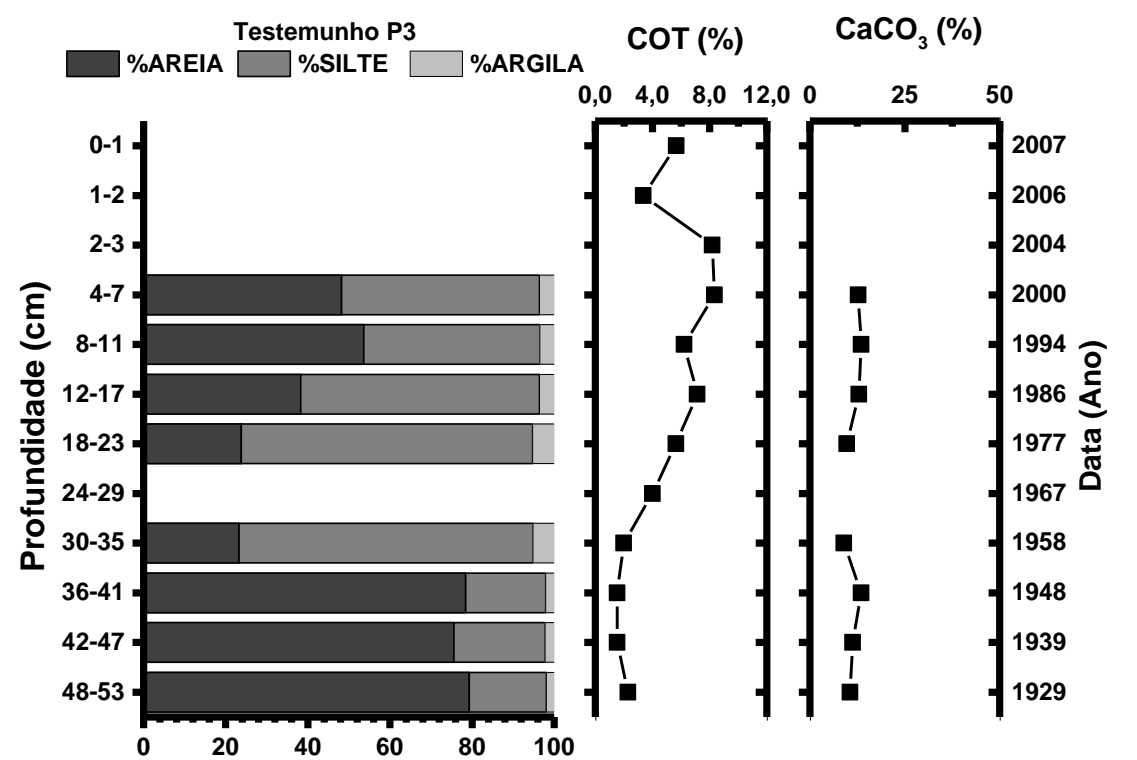


Figura 4: Distribuição vertical do teor de Areia, silte, argila, COT e CaCO₃ para o testemunho P3.

Em questão a qualidade do material orgânico presente nos testemunhos analisados, o P1 foi o que apresentou maior variação de $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{15}\text{N}$ no perfil vertical (Figura 5), indicando uma diversificada variação do aporte orgânico nesta região. O $\delta^{13}\text{C}$ para este testemunho variou de -25,0‰ a -27,6‰, o que está dentro da faixa estudada por Boutton (1991). Segundo estes autores, os valores entre -35,0‰ e -25,0‰ podem ser atribuídos a um aporte aquático (algas), enquanto que para o aporte terrígeno (plantas C_3) o teor varia entorno de -27‰. Já Meyers (2003) trata a variação de $\delta^{13}\text{C}$ provenientes de algas entorno de -20‰ e -30‰ no $\delta^{13}\text{C}$, sendo que para essa contribuição de plantas vasculares (C_3) fica entre -25‰ e -30‰. Essa mistura de material orgânico é evidenciada se observarmos os valores de $\delta^{13}\text{C}$ com os de $\text{C}_{\text{org}}/\text{N}_{\text{Total}}$ descritos por Grilo *et al.* (2013) (Figura 6). Esses valores indicam uma contribuição de material orgânico dissolvido autóctone (fitoplâncton água doce) e alóctone (fitoplâncton marinho), uma vez que o carbono orgânico dissolvido (COD) estuarino é derivado, em sua maior parte, de fitoplâncton marinho e da mistura do material orgânico terrígeno e fitoplanctônico fluvial (Rashid, 1985; Goñi *et al.*, 2003). Portanto, os valores de $\delta^{13}\text{C}$ encontrados no P1 podem indicar uma mistura destas fontes.

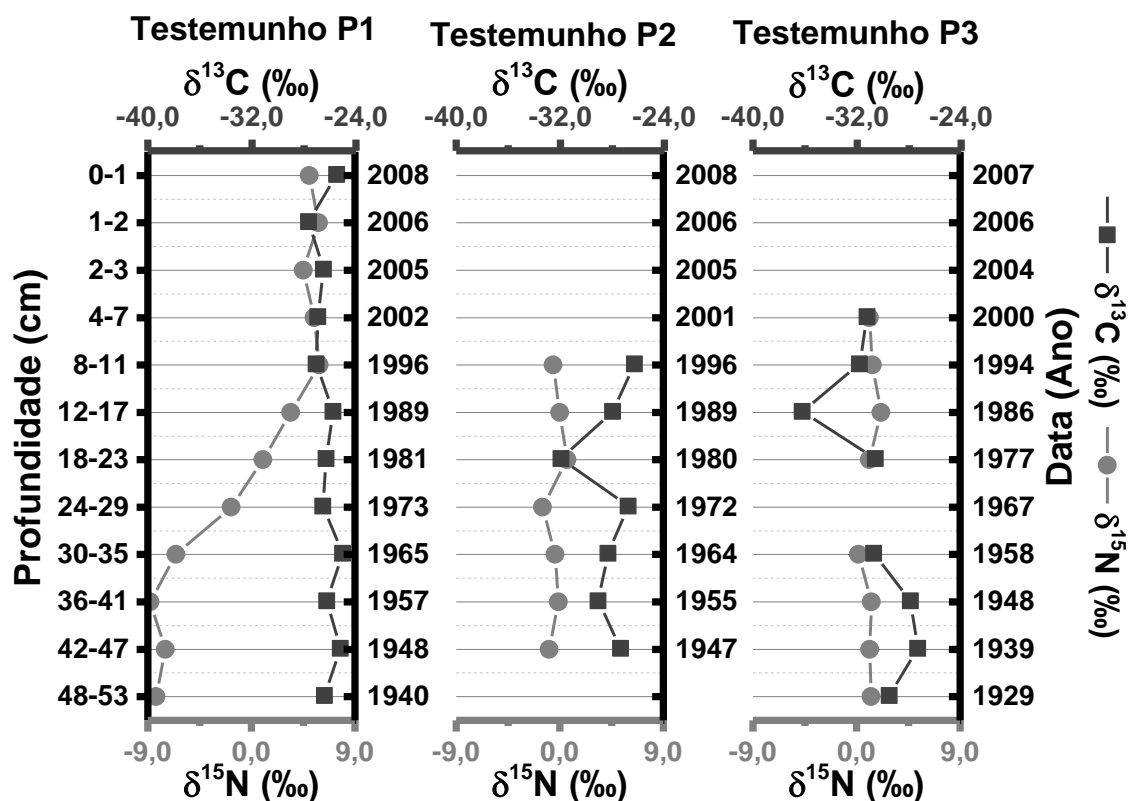


Figura 5: Distribuição vertical de $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{15}\text{N}$ para os testemunhos P1, P2 e P3 do Estuário do Canal da Passagem.

Contudo, na região onde foi amostrado o testemunho P1, encontra-se uma marina de pequenas embarcações, das quais utilizam-se de derivados de petróleo como combustíveis e lubrificantes, muitas vezes descartados na coluna d'água, podendo assim contaminar o ambiente com estes compostos. Combustíveis e lubrificantes apresentam valores de $\delta^{13}\text{C}$ entorno de $-28,9\text{‰}$ (Li *et al.*, 2009) e Rumolo *et al.* (2011) colocam uma variação entre $-27,0$ a $-31,3\text{‰}$, o que torna difícil distinguir da assinatura isotópica terrígena. Para distinguir essa contribuição petrogênica (antrópica) do aporte natural foram utilizados marcadores moleculares, como os n-alcanos e os terpanos tri-, tetra- e pentacíclicos, discutidos mais abaixo.

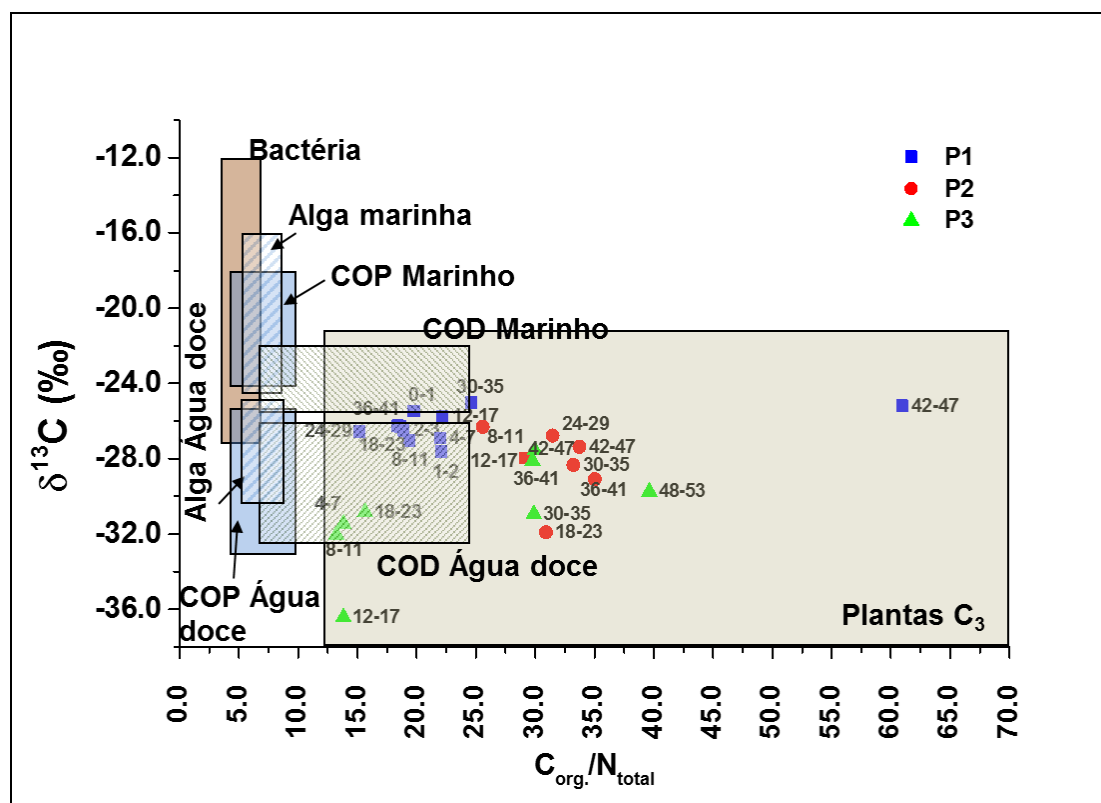


Figura 6: Gráfico com os teores de $\delta^{13}\text{C}$ e $\text{C}_{\text{org.}}/\text{N}_{\text{Total}}$ para os testemunhos P1, P2 e P3, além dos típicos níveis de $\text{C}_{\text{org.}}/\text{N}_{\text{Total}}$ e $\delta^{13}\text{C}$ para “inputs” orgânicos para ambientes costeiros. Adaptado de (Lamb, Wilson e Leng, 2006).

Em questão ao teor de $\delta^{15}\text{N}$ para o testemunho P1, pode-se notar uma mudança na composição isotópica em relação a profundidade. Valores consideravelmente baixos nas regiões mais profundas ($-8,8\text{‰}$) do testemunho P1 podem estar associados a contribuição fitoplanctônica fixadoras de nitrogênio (Liu *et al.*, 1996; Maya *et al.*, 2011; Choudhary, Routh e Chakrapani, 2013), das quais favorecem um baixo fracionamento do nitrogênio atmosférico ($\delta^{15}\text{N} \approx 0\text{‰}$). Assim, durante o processo de diagênese, a degradação bacteriana pode estar ligada a assimilação de um material orgânico com nitrogênio isotopicamente leve (Nakatsuka *et al.*, 1997). Valores extremamente baixos de $\delta^{15}\text{N}$ ($\approx 10\text{‰}$) também podem ser influência da contribuição por parte de árvores pequenas de mangue vermelho (*Rhizophora mangle*) (Smallwood *et al.*, 2003). Estes autores encontraram valores de $\delta^{15}\text{N}$ de aproximadamente -10‰ para esta espécie de mangue. Por outro lado, Smallwood *et al.* (2003) reportaram valores para árvores altas de mangue vermelho próximos aos encontrados no meio do testemunho P1 e todo P2 e P3 ($\approx 0,0\text{‰}$). Já os valores mais enriquecidos em direção a

superfície, condizem com uma contribuição de fitoplâncton não fixadores de nitrogênio ($\delta^{15}\text{N} > 2\text{‰}$) (Talbot, 2001), bem como de plantas do tipo C_3 ($\delta^{15}\text{N} \approx 3,0 - 18\text{‰}$) (Wada e Hattori, 1991).

No caso dos testemunhos P2 e P3, os perfis de $\delta^{13}\text{C}$ apresentaram valores de $-26,3\text{‰}$ a $-31,9\text{‰}$ e $-27,3\text{‰}$ a $-36,2\text{‰}$ (Figura 5), respectivamente. O que em ambos os casos, pode indicar uma contribuição terrígena de plantas C_3 (Figura 5), o qual também é apontada por Grilo *et al.* (2013), que utilizou biomarcadores de origem terrígena para indicar que a MO nestes pontos está relacionada, principalmente, pelo aporte provindo do manguezal ao redor do estuário. Observando os valores de $\delta^{15}\text{N}$ para os testemunhos P2 e P3, ambos os testemunhos apresentam uma característica de contribuição de plantas terrígenas ($\delta^{15}\text{N} \approx 0\text{‰}$) (Smallwood *et al.*, 2003; Fogel *et al.*, 2008). No entanto, os valores de $\delta^{13}\text{C}$ combinados com os de $\text{C}_{\text{org.}}/\text{N}_{\text{total}}$ encontrados na região intermediária do testemunho P3, podem indicar também uma contribuição fitoplanctônica fluvial (Meyers, 1997; 2003).

3.3.2. Hidrocarbonetos

Os *n*-alcanos totais apresentaram concentração mínima de $0,29\mu\text{g/g}$ na base do P1 e máxima de $32,50\mu\text{g/g}$ na profundidade intermediária do P3. Enquanto que para os terpanos, a mínima concentração foi de $0,06\mu\text{g/g}$ também ao fundo do P1, sendo a máxima de $14,44\mu\text{g/g}$ na profundidade intermediária do P1 (Figura 7).

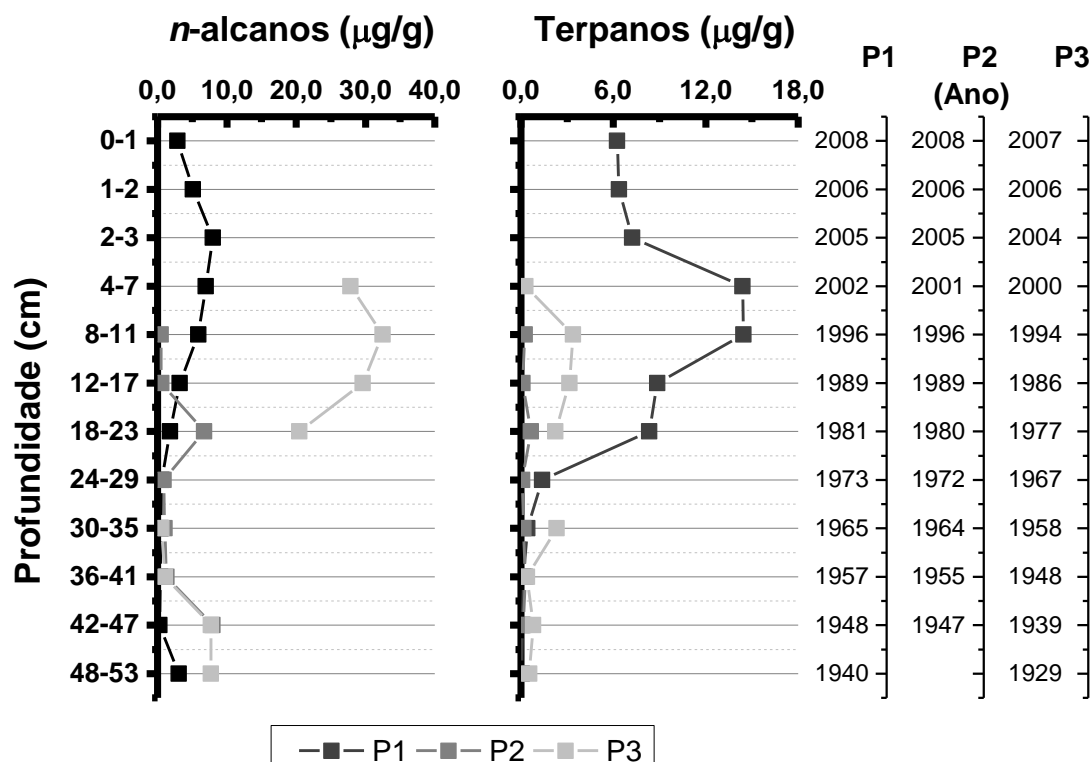


Figura 7: Distribuição vertical da concentração de n-alcanos e Hopanos para os testemunhos P1, P2 e P3 do Estuário do Canal da Passagem. Além da datação para os testemunhos descritos por Grilo *et al.* (2013).

As concentrações dos hidrocarbonetos normais apresentaram um crescimento na distribuição vertical a partir da década de 70 para os testemunhos P1 e P3, o que não aconteceu para o P2. Apesar da similar distribuição entre o P1 e P3, esses hidrocarbonetos demonstram diferentes aportes quando observados através da distribuição das cadeias carbônicas no cromatograma (Figura 8). Apesar da preferência de cadeias ímpares sobre pares típica de plantas epicuticulares (Eglinton e Eglinton, 2008), pode-se notar a presença da mistura complexa não resolvida (“*Unresolved Complex Mixture*”, UCM), a qual é característica de contaminação crônica por óleo e derivados (Scarlett, Galloway e Rowland, 2007; Hu *et al.*, 2009). A preferência carbônica ímpares sobre pares é mais evidente nas amostras presentes nos testemunhos P2 (Figura 8b) e P3 (Figura 8c), o que é consistente com aporte terrígeno (mangue) (Grilo *et al.*, 2013).

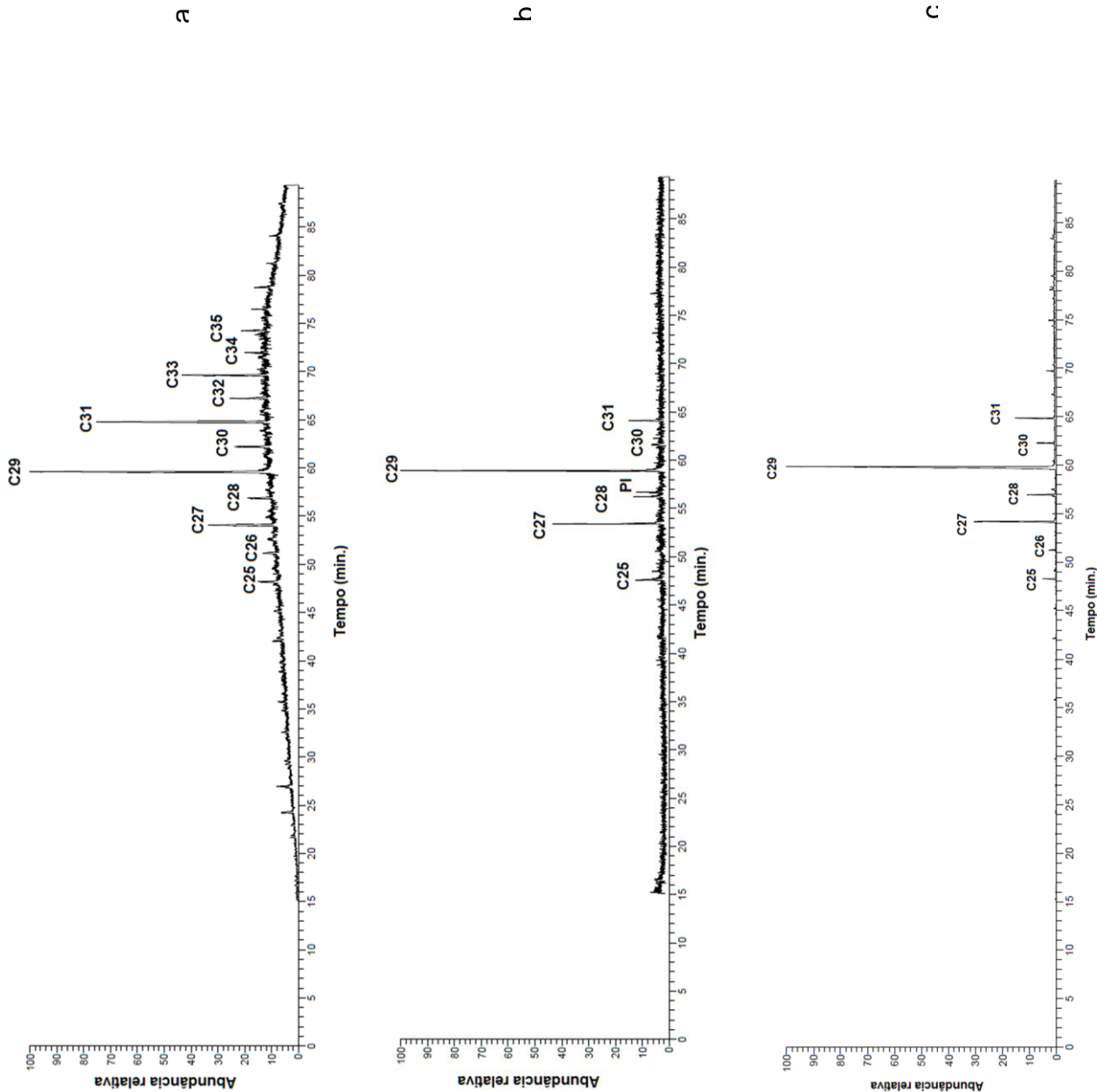


Figura 8: a) Cromatograma de monitoramento de íons seletivo ($m/Z = 71$) da amostra 8-11 cm do testemunho P1. b) Cromatograma de monitoramento de íons seletivo ($m/Z = 71$) da amostra 8-11 cm do testemunho P2. c) Cromatograma de monitoramento de íons seletivo ($m/Z = 71$) da amostra 8-11 cm do testemunho P3

Outro fator que indica a presença de compostos petrogênicos no P1 é a presença de hopanóides com predominância da configuração $17\alpha(H)$, $21\beta(H)$ (C_{31} a C_{35}), bem como a do composto gamacerano (Figura 9), que são derivados de compostos orgânicos com elevada maturação (i.e. combustíveis fósseis) para o sedimento (Silva *et al.*, 2013); sendo o gamacerano um biomarcador comumente encontrado no petróleo brasileiro (Farias *et al.*, 2008). Essa contaminação pode ser confirmada pela distribuição dos terpanos tricíclicos e tetracíclicos (C_{23} – C_{28}) (Aboul-Kassim e Simoneit, 1996) encontrados principalmente no P1 (Figura 8). O testemunho P3 também apresentou uma pequena distribuição de hopanos homólogos $\alpha\beta$ (i.e. C_{31} e C_{32}), além de terpanos tricíclicos, mas em concentrações relativamente inferiores comparado ao P1, indicando um menor impacto antrópico nesta região. Já para o P2, os hopanos apresentaram uma distribuição imatura com contribuições significantes dos compostos $17\beta(H)$, $21\alpha(H)$ -30-norhopano e $17\beta(H)$, $21\beta(H)$ -30-norhopano (Yunker e Macdonald, 2003).

A maturidade do material orgânico presente nos testemunhos pode ser avaliada através de índices (Tabela 3), dos quais a razão $C_{31}\beta\alpha\alpha\beta$ tende a diminuir com a maturação térmica, apresentando valores de 0,15 para rochas maduras e óleos (Seifert e Moldowan, 1980; Peters *et al.*, 2005). O que de acordo com os valores encontrados para o P1 (0,24 a 0,35) podem indicar uma maturação térmica encontrada em compostos petrogênicos. De forma análoga, a razão entre os isômeros para hopanos homólogos C_{31} – C_{34} e entre os estereoisômeros C_{27} $18\alpha(H)$ -22,29,30-trisnorhopano-II (Ts) e C_{27} $17\alpha(H)$ -22,29,30-trisnorhopano-II (Tm) geralmente tendem a aumentar com a maturação térmica (Lu *et al.*, 2009), confirmando a elevada maturação térmica dos terpanos encontrados no P1 e no P3 para os isômeros C_{31} .

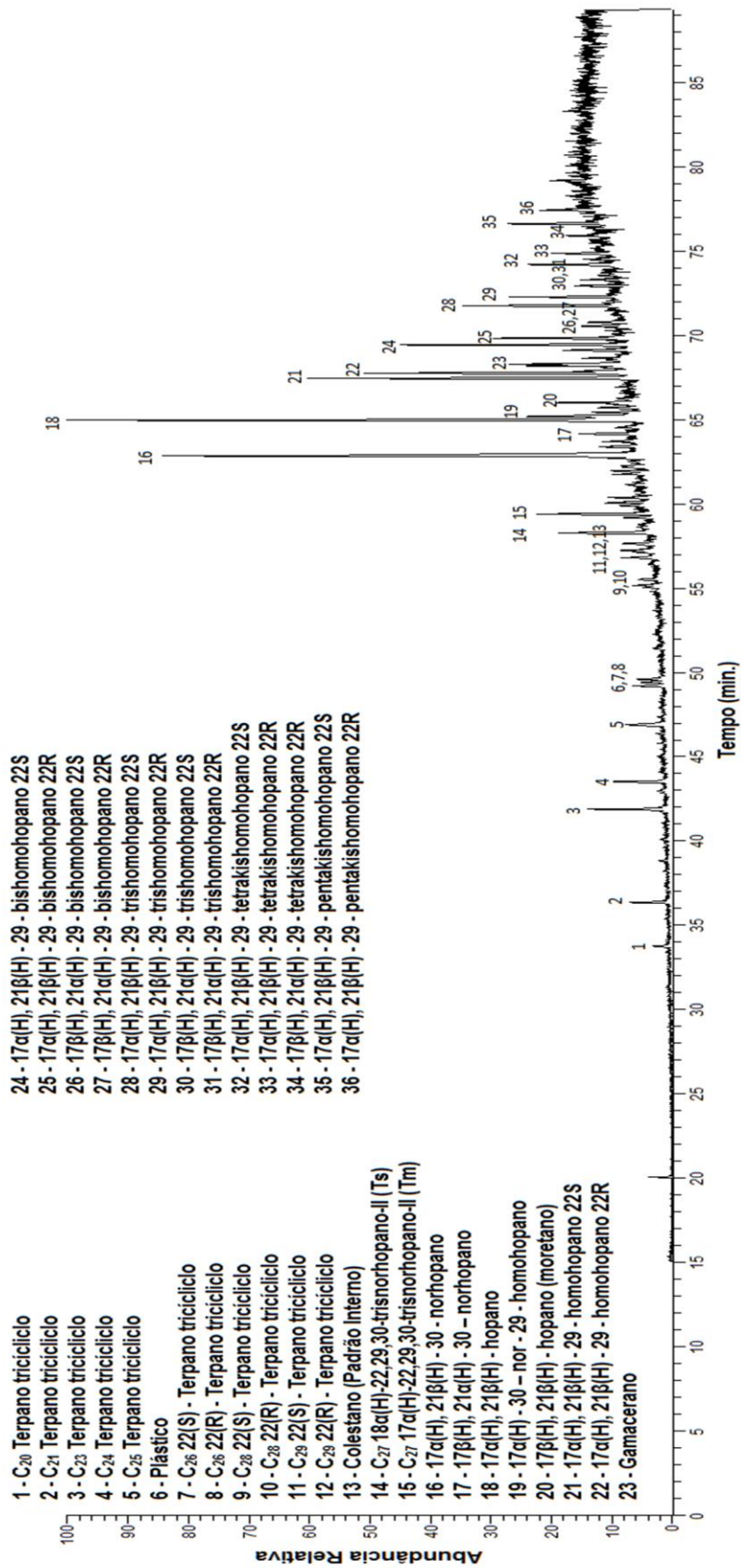


Figura 9: Cromatograma de monitoramento de íons seletivo ($m/Z = 191$) da amostra 0-1 cm do testemunho P1 com os principais terpenos classificados.

Tabela 3: Índices das razão dos hopanos isômeros e estereoisômeros para os 3 testemunhos do Canal da Passagem.

Prof. (cm)	C ₃₁ βα/αβ			αβ C ₃₁ 22S/(22R+22S)			αβ C ₃₂ 22S/(22R+22S)			Ts/(Ts+Tm)		
	Testemunhos			Testemunhos			Testemunhos			Testemunhos		
	P1	P2	P3	P1	P2	P3	P1	P2	P3	P1	P2	P3
1	0,24	na	na	0,64	na	na	0,57	na	na	0,48	na	na
2	0,24	na	na	0,60	na	na	0,67	na	na	0,47	na	na
3	0,20	na	na	0,58	na	na	0,59	na	na	0,47	na	na
4-7	0,30	na	-	0,57	na	0,65	0,65	na	-	0,56	na	0,36
8-11	0,21	-	-	0,60	-	0,57	0,68	-	-	0,55	0,48	0,42
12-17	0,28	-	-	0,60	-	0,60	0,52	-	-	0,48	-	0,43
18-23	0,29	-	-	0,57	0,25	0,63	0,63	-	-	0,42	-	0,33
24-29	0,35	-	na	0,59	-	na	0,44	-	na	0,43	-	na
30-35	-	-	-	0,58	0,54	0,60	-	-	-	0,33	-	0,35
36,41	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,49
42-47	-	-	-	-	-	0,44	-	-	-	-	-	0,39
48-53	-	-	-	-	-	0,47	-	-	-	-	-	-

na – Não analisado

- Ausência de compostos necessários para o cálculo dos índices.

3.3.3. Metais traço

A preocupação de contaminação por poluentes na região do Canal da Passagem não se restringe apenas ao óleo e seus derivados, os metais também representam um potencial perigo a este ecossistema. De Jesus *et al.* (2004) realizaram um estudo em sedimentos superficiais na região da Baía de Vitória, incluindo o estuário do Canal da Passagem, onde foram realizadas análises de metais (Cu, Pb, Cr, Mn, Ni, Zn, Al, Fe, Cd e Co) por espectrometria de absorção atômica. Segundo estes autores, o Canal foi uma das regiões mais afetadas pela contribuição antrópica na concentração desses metais, principalmente pelo lançamento de esgotos.

Neste trabalho, as concentrações dos metais pesados analisados estão na Figura 10, sendo que o P1 apresentou, em sua maioria, as mais elevadas em comparação com os demais testemunhos. No caso deste testemunho, a distribuição vertical dos metais pesados mostra um crescimento da concentração desses elementos em direção à superfície (exceto o escândio) a partir da década de 70. Sendo que para o cromo, esse crescimento apenas foi observado nas camadas mais superficiais do testemunho.

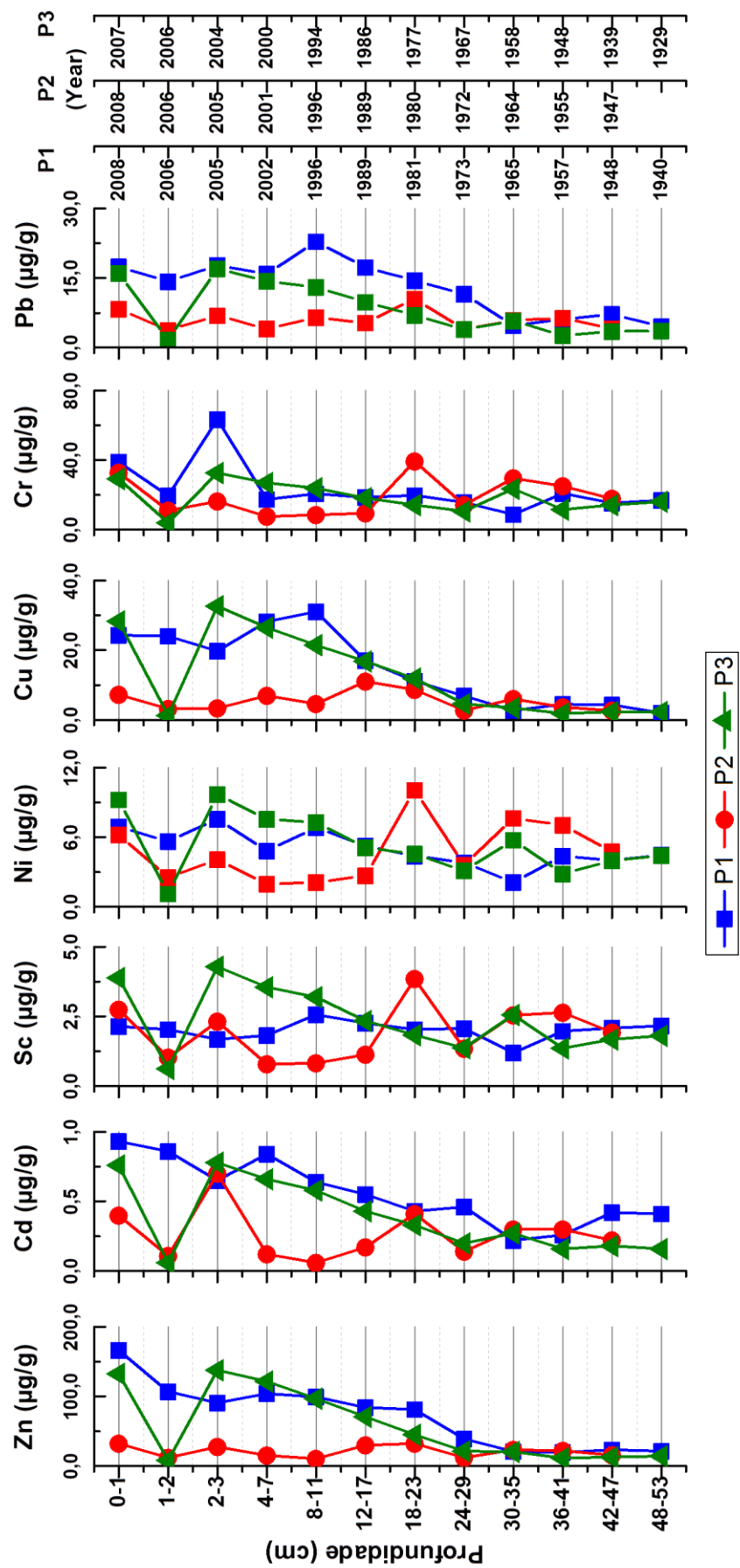


Figura 10: Distribuição vertical das concentrações dos metais traço para os testemunhos P1, P2 e P3.

Conforme descrito anteriormente, barcos atracados na região podem estar contribuindo, além do óleo, com o aumento do aporte de metais para o sedimento, uma vez que alguns desses elementos (Zn, Cd, Cu e Pb) apresentaram correlação com os marcadores de petróleo (*n*-alcanos e hopanos) (Tabela 3). Além disso, o aporte desses metais pode estar associado à lavagem de superfícies impermeáveis contendo resíduos de pneus, combustíveis, lubrificantes e pastilhas de freio, sendo estes carregados para o estuário pelo escoamento da água da chuva (Banerjee *et al.*, 2012), podendo estar associado ao intenso tráfego de veículos automotores ao redor. Segundo Grilo *et al.* (2013), as duas pontes que cortam o Canal da Passagem (Camburí e Passagem) foram construída e reformada, respectivamente, por volta dos anos 80, aumentando consideravelmente o tráfego de automóveis na região.

A maioria dos metais apresentaram uma forte correlação positiva com o COT (Exceto o Cr e Sc no P1) e uma correlação negativa com o CaCO_3 (exceto o Sc no P1) para os testemunhos P1 e P3 (Tabela 4 e 6, respectivamente), apontando assim para o material orgânico como o principal carreador desses elementos para o sedimento, o que pode ocorrer através da formação de complexos orgânicos pela floculação (Zourarah *et al.*, 2009). Enquanto que para o P2, alguns metais estão correlacionados positivamente (Tabela 5) com o COT (Cd, Cu e Cr) e com o carbonato de cálcio (Cd, Ni, Cr e Sc), indicando ambos como auxiliadores na deposição desses metais (Filgueiras, Lavilla e Bendicho, 2004). Apesar da forte correlação dos metais com o COT no P3, o 2º cm apresentou um decréscimo na concentração de todos os metais, mesmo com elevado conteúdo orgânico. Esse comportamento pode ser devido à remobilização desses compostos em um ambiente de características anóxicas, reduzindo assim estes metais e solubilizando-os na água intersticial (Shaw, Gieskes e Jahnke, 1990). Outro fator que explica esse padrão é a assimilação desses elementos pelos organismos através do “uptake” biológico (Chatterjee *et al.*, 2009). Contudo, os dados de ^{210}Pb usados por Grilo *et al.* (2013) para calcular a taxa de sedimentação nos testemunhos do Canal da Passagem não mostraram sinal algum de bioturbação, o que exclui esta possibilidade para a mobilização dos metais.

Tabela 4: Matriz de correlação de Spearman ($p < 0,05$) entre os parâmetros estudados no testemunho P1 do Canal da Passagem.

TESTEMUNHO P1		Zn	Cd	Ni	Cu	Cr	Pb	Sc	COT	CaCO ₃	$\delta^{15}\text{N}$	$\delta^{13}\text{C}$	C/N	n-alcanos	Hopanos	%Areia	%Silte	%Argila
n=12		1	0,98	0,75	0,89	-	0,78	-	0,75	-0,80	0,92	-	-	0,69	0,66	-0,67	0,67	0,65
Zn			1															
Cd				1														
Ni					1													
Cu						1												
Cr							1											
Pb								1										
Sc									1									
COT										1								
CaCO ₃											-0,77							
$\delta^{15}\text{N}$												1						
$\delta^{13}\text{C}$													-0,60					
C/N														1				
n-alcanos															1			
Hopanos																1		
%Areia																	-0,83	1
%Silte																		1
%Argila																		1

- Valores não significativos.

Tabela 6: Matriz de correlação de spearman ($p < 0,05$) entre os parâmetros estudados no testemunho P3 do Canal da Passagem.

TESTEMUNHO P3		Zn	Cd	Ni	Cu	Cr	Pb	Sc	COT	CaCO ₃	$\delta^{15}\text{N}$	$\delta^{13}\text{C}$	C/N	n-alcanos	Hopanos	%Areia	%Silte	%Argila
n=12		1	0,98	0,92	0,99	0,85	0,99	0,92	0,83	-0,82	-0,73	-0,81	-0,61	0,76	-	-	-	-
Zn		1																
Cd			1															
Ni				1														
Cu					1													
Cr						1												
Pb							1											
Sc								1										
COT									1									
CaCO ₃										1								
$\delta^{15}\text{N}$											1							
$\delta^{13}\text{C}$												1						
C/N													1					
n-alcanos														1				
Hopanos															1			
%Areia																1		
%Silte																	1	
%Argila																		1

- Valores não significativos.

Com o objetivo de avaliar a contribuição antrópica para a acumulação dos metais no estuário do Canal da Passagem, foi utilizado o fator de enriquecimento (Figura 11). Para a avaliação dos dados dos FE's, foi adotada a seguinte classificação sugerida por (Birch, 2003): sendo que $FE < 1$ – Indica não enriquecimento; $FE < 3$ – Enriquecimento pequeno; FE entre 3 e 5 – Enriquecimento moderado; FE entre 5 e 10 – Moderadamente Severo; FE entre 10 e 25 – Enriquecimento severo; FE entre 25 e 50 – Enriquecimento muito severo; $FE > 50$ – Enriquecimento extremamente severo. Contudo, (Qi *et al.*, 2010) consideram valores de EF entre 0,5 e 2 podendo ser similares a sedimentos não afetados pelas atividades humanas, ou seja, uma variação natural.

O Zn, Cd, Cu e Pb apresentaram elevado nível de enriquecimento na superfície segundo os valores de FE, especialmente para o testemunho P1. No caso deste testemunho, a elevada correlação (Tabela 4) desses metais com os n-alcanos ($R_s = 0,69; 0,69; 0,71$ e $0,68$; $p < 0,05$, respectivamente) e hopanos totais ($R_s = 0,66; 0,60; 0,85$ e $0,83$; $p < 0,05$ respectivamente) indica que os mesmos são provenientes, principalmente, de compostos de óleo mineral. O elevado enriquecimento desses metais deve-se possivelmente ao uso e descarte de combustível de embarcações (ex. Diesel) (Abu-Hilal, 1987), uma vez que na região do P1 encontra-se uma marina para pequenas embarcações. Além disso, conforme mencionado, o enriquecimento desses metais, juntamente com o níquel e o cromo, pode estar associado escoamento pluvial em zonas urbanas para o estuário (Banerjee *et al.*, 2012). Gajghate e Bhanarkar (2005) também colocam a deposição atmosférica gerada pela emissão de exaustores de automóveis como fonte indireta de Pb ao ambiente. Outro indicativo da fonte antropogênica dos metais no P1 e a falta de correlação dos metais com o Sc, o qual é somente de fonte litogênica (Buat-Ménard e Chesselet, 1979). A correlação entre o Sc e os outros metais foi observada nos testemunhos P2 e P3 (Tabela 5 e 6, respectivamente), com exceção do Cu para o P2), sugerindo que todos esses metais possuam um aporte natural, uma vez que a concentração de Sc não é afetada por um aporte antrópico.

Mesmo com o aumento considerável da concentração na superfície do P3, os FE's não mostraram uma distribuição tão acentuada para os metais (exceto o Cu) o que indicaria um enriquecimento devido ao aumento do intemperismo natural desses elementos. Esse aumento “natural” pode ser explicado pela presença da Pedreira Rio Doce nas proximidades do ponto estudado, a qual teve suas atividades iniciadas em 1975 (PMV, 2013), levando a rocha matriz a uma maior exposição ao intemperismo. O fator de enriquecimento para o P2 apresentou-se elevado (>1) para os metais Zn, Cd, Cu e Pb, mas diferentemente do P1 e P3, o testemunho P2 não apresentou uma elevação acentuada da concentração dos metais em direção à superfície como nos demais testemunhos. Somado a isso, a forte correlação dos metais com o Sc (exceto o Cu), indica um aumento do aporte natural desses elementos.

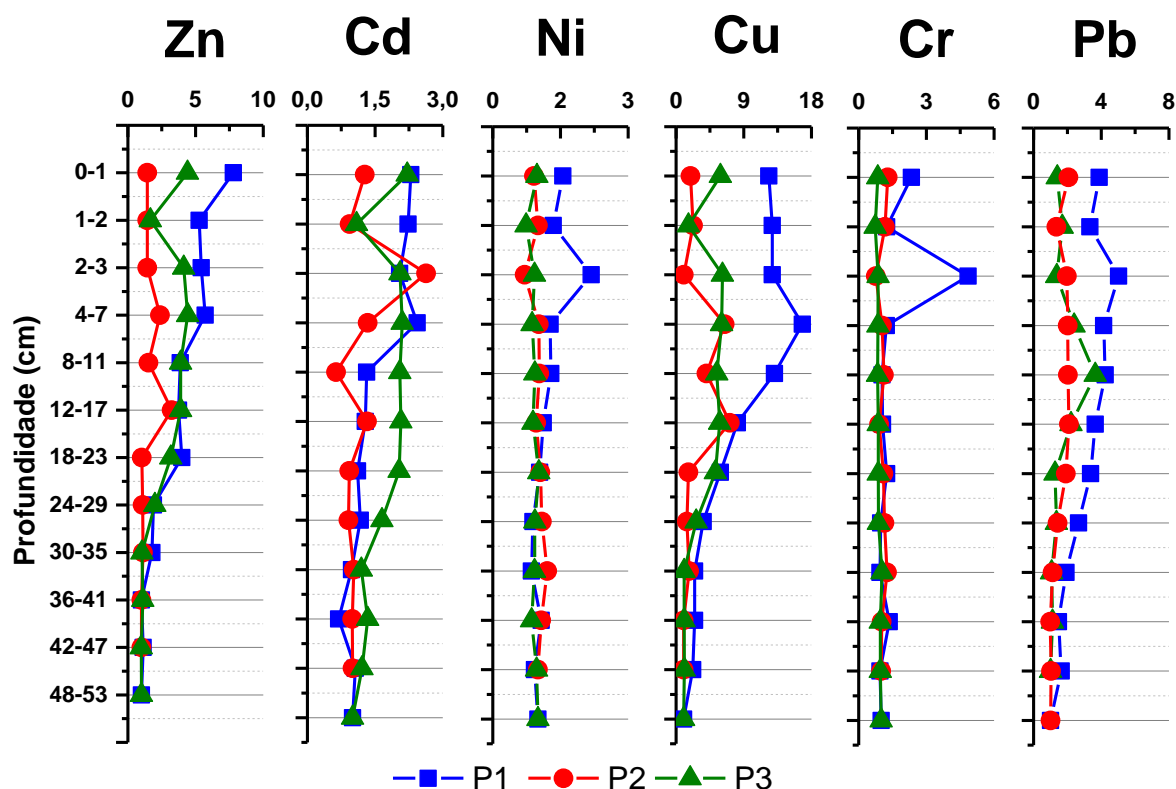


Figura 11: Distribuição vertical dos Fatores de Enriquecimento de cada metais traço para os testemunhos P1, P2 e P3.

No caso do Cobre para o P2 e P3, o elevado enriquecimento pode estar associado ao lançamento de efluentes domésticos na região ocasionado pelo crescimento populacional descrito por Grilo *et al.* (2013). Com isso, a diminuição do FE para esse metal nas camadas mais superiores pode estar associada aos projetos de saneamento básico realizados pelo município de Vitória.

Se observarmos as concentrações encontradas neste estudo e compararmos com outros estudos realizados em sedimentos de outros ambientes aquáticos (Tabela 7), nota-se que a concentração dos metais pesados no estuário do Canal da Passagem encontra-se na mesma faixa, ou até mesmo abaixo. No entanto, se observarmos os valores de FE, nota-se que os encontrados no presente estudo são superiores aos outros estudos, indicando um elevado enriquecimento pela atividade antrópica.

Tabela 7: Valores mínimos e máximos das concentrações e FE para metais pesados estudados em sedimentos de diferentes ambientes aquáticos.

Local	Zn		Cd		Sc	Ni		Cu		Cr		Pb		Referência
	µg/g	FE	µg/g	FE	µg/g	µg/g	FE	µg/g	FE	µg/g	FE	µg/g	FE	
Lago Vembanad (Índia)	Min.	29,8	0,6	0,07	-	8,0	0,4	4,6	0,4	20,7	0,6	17,3	0,8	(Selvam et al., 2012)
	Máx.	973,7	10,0	10,5	-	79,0	0,9	59,2	1,0	200,9	1,8	46,8	4,6	
Estuário Hooghly (Índia)	Min.	45,69	0,74 ¹	1,65	-	22,49	0,83 ¹	14,77	0,80 ¹	33,54	0,75 ¹	20,36	1,96 ¹	(Banerjee et al., 2012)
	Máx.	65,03		2,31	-	48,26		33,10		44,19		27,58		
Rio Songhua (China)	Min.	98,3	1,0	-	-	17,0	≈ ¹²	11,5	1,2	45,4	≈ ¹²	16,1	1,2	(Lin et al., 2008)
	Máx.	403,1	2,5	-	-	29,0		45,0	4,0	78,9		124,4	1,5	
Rio Garone (França)	Min.	167	-	0,49	0,73	14,1	-	21,4	-	9,1	-	53,1	-	(Grousset et al., 1999)
	Máx.	1013	-	5,41	1,15	34,3	-	128,0	-	41,3	-	258,3	-	
Estuário Canal da Passagem (Vitória/Brasil)	Min.	8,02	1,89	0,06	0,62	1,12	0,50	1,27	0,59	4,03	0,82	1,69	2,13	Presente Estudo
	Máx.	166,17	19,15	0,93	4,29	10,05	1,30	32,72	9,94	63,45	4,81	22,85	11,44	

- Elemento não analisado

¹ Somente o valor de FE médio foi utilizado (FE_m).² Valor aproximado de FE para todo o testemunho.

As concentrações de metais encontradas no sedimento do estuário do Canal da Passagem podem apresentar efeitos diversos à biota, sendo os organismos bentônicos os primariamente afetados, pois estão diretamente expostos a estes compostos (Wang e Huang, 2012). Devido à capacidade dos metais de biomagnificar, esses compostos podem não somente afetar os organismos bentônicos, mas percorrer toda a cadeia trófica, chegando ao ser humano (Tao *et al.*, 2012). Nesse contexto, a legislação brasileira apenas dispõe de regulações para os níveis de metais pesados em sedimentos para obras de dragagem (CONAMA, 2012), onde se pode encontrar valores máximos de concentração de metais pesados para a orientação da atividade em águas doce e salina/salobra em 2 níveis (Tabela 8). Sendo os níveis 2 níveis de qualidade classificados da seguinte forma:

Nível 1: Limiar abaixo do qual prevê-se baixa probabilidade de efeitos adversos a biota.

Nível 2: Limiar acima do qual prevê-se um provável efeito adverso a biota.

Tabela 8: Concentração dos metais pesados estabelecidas pela resolução CONAMA 454/2012 como orientação para a atividade de dragagem.

Metais	Níveis de classificação do material a ser dragado (mg/Kg peso seco)			
	Água doce		Água Salina/Salobra	
	Nível 1	Nível 2	Nível 1	Nível 2
Zinco (Zn)	123	315	150	410
Cádmio (Cd)	0,6	3,5	1,2	7,2
Níquel (Ni)	18	35,9	20,9	51,6
Cobre (Cu)	35,7	197	34	270
Cromo (Cr)	37,3	90	81	370
Chumbo (Pb)	35	91,3	46,7	218

As concentrações encontradas neste estudo apresentaram abaixo do nível 1 para água salina/Salobra para quase todos os metais, sendo apenas o Zn no testemunho P1 apresentando níveis acima desse nível. Apesar da concentração dos metais no Canal da Passagem estarem abaixo do nível de regulação da

legislação brasileira, (Echeveste, Agusti e Tovar-Sanchez, 2012) apresentam a influência do Cd e do Pb na mortalidade de organismos fitoplanctônicos, onde a concentração de 0,23ppm e 20ppm para o Cd e Pb, respectivamente, já mostravam um decréscimo da população pela metade. Já (Greco *et al.*, 2001), mostram que concentrações acima de 0,06ppm para o Cd e de 0,11ppm para o Cu são suficientes para causar a mortalidade de metade da população do caranguejo *Chasmagnatus granulata* em seu estágio larval.

Isso mostra que os níveis de metais encontrados nos sedimentos do estuário do Canal da Passagem são capazes de afetar a biota, pois esses compostos podem ser remobilizados e/ou resolubilizados, se tornando biodisponíveis a esses organismos. Assim, os metais pesados podem chegar ao ser humano pela acumulação através da cadeia alimentar (Begum *et al.*, 2005), uma vez que esse utiliza-se de vários recursos do estuário como forma de alimentação. Além disso, a possível associação desses elementos com os compostos petrogênicos pode afetar a biota de forma sinérgica para os efeitos tóxicos desses poluentes (Beyrem *et al.*, 2007).

3.4 CONCLUSÃO

Os resultados encontrados para os metais traço, hidrocarbonetos e traçadores biogeoquímicos, sugerem que as áreas estudadas do Canal da Passagem apresentam aportes para diferentes contaminantes. De acordo com as hipóteses testadas (a), há contaminantes acumulados na área de estudo. A região próxima a desembocadura do estuário (P1) apresentou a maior evidência de contribuição antrópica para o aumento da concentração dos metais Zn, Cd, Cu, Pb e compostos petrogênicos. Contribuições estas possivelmente associadas a atividades que usam óleo e seus derivados, como atracagem de pequenas embarcações, além do escoamento de água pluvial contendo resíduos de pneus, combustíveis, lubrificantes e pastilhas de freio. Isto mostra que a segunda hipótese é verdadeira para o P1.

Os demais testemunhos não apresentaram uma indicação clara de contribuição antrópica para a maioria dos metais e hidrocarbonetos, com exceção do Cu, o qual mostrou um enriquecimento a partir da década de 90. Crescimento esse

provavelmente associado ao aumento do despejo de efluentes domésticos proveniente do elevado crescimento demográfico na região de Vitória, confirmando a hipótese (c) para o P2 e P3. A região mais adentro do estuário (P3) apresentou um significativo aumento da concentração dos metais, o que pode estar associado às atividades da Pedreira Rio Doce, levando ao aumento do intemperismo pela exposição da rocha matriz.

CAPÍTULO 4

**ACUMULAÇÃO DE METAIS TRAÇO E HIDROCARBONETOS NO
SISTEMA ESTUARINO DO PIRAQUÊ-AÇÚ E PIRAQUÊ-MIRIM,
ARACRUZ-ES, BRASIL**

4.1 INTRODUÇÃO

Apesar de já apresentar diversas intervenções antrópicas como: substituição da vegetação na bacia de drenagem para o plantio de eucalipto, agricultura e desenvolvimento urbano (IEMA, 2013), o Sistema Estuarino Piraquê-Açú e Piraquê-Mirim (SEPAPM) ainda é considerado como um ecossistema bem preservado (Barroso, 2004). Ainda com a proximidade de indústrias potencialmente poluidoras (i.e. Fibria, Petrobrás, Estaleiro Jurong Brasil, etc.), estudos realizados neste ecossistema mostraram que os metais do manguezal estão distribuídos em baixas concentrações quando comparados a outros estuários tropicais (Souza, 2009). Além disso, Lage (2011) indica uma grande influência do manguezal circunvizinho na composição orgânica sedimentar do estuário do Piraquê-Açú. Essas evidências indicam que a contribuição antrópica para a concentração de compostos orgânicos (ex. hidrocarbonetos de petróleo) e inorgânicos (ex. metais pesados) é pequena em comparação ao aporte natural destes. No entanto, para o conhecimento dos autores, não existe estudo sobre os metais nos canais dos SEPAPM. O estudo realizado por Souza (2009) avaliou metais na superfície dos sedimentos dos manguezais e Lage (2011) avaliou a composição orgânica somente um testemunho no rio Piraquê-Açu.

Mesmo não apresentando uma contribuição antrópica aparente de metais, o SEPAPM pode apresentar um enriquecimento do semimetal As, uma vez que este elemento apresenta-se enriquecido nos sedimentos e em algas calcárias na costa do Espírito Santo, provindos possivelmente de hidróxidos de ferro da Formação Barreiras e retidos no material calcário (Mirlean *et al.*, 2011).

Como consequência, pouco se conhece sobre os níveis de base, ou mesmo dos processos que controlam a distribuição e acumulação desses compostos. Portanto, mais trabalhos na região são necessários para um melhor entendimento do sistema.

Dessa forma, este estudo vem com o objetivo de verificar as seguintes hipóteses:

- O SEPAPM está sofrendo um aumento na concentração de metais e hidrocarbonetos do petróleo por conta do aumento das atividades antrópicas.

- As concentrações dos metais estão associadas a presença de compostos petrogênicos.
- Os sedimentos do estuário sempre foram enriquecidos com o As, sendo este associado ao material carbonáticos, conforme encontrado em sedimentos superficiais costeiros no estudo de Mirlean *et al.* (2011).

Para isso, a contribuição antrópica e natural para a deposição de elementos inorgânicos (metais e semimetal) e orgânicos (hidrocarbonetos) foi avaliada em três testemunhos no SEPAPM. Compostos traçadores da qualidade da matéria orgânica (C_{org}/N_{total} e os isótopos $\delta^{13}C$ e $\delta^{15}N$) foram também determinados com o objetivo de identificar possíveis fontes e processos envolvidos.

4.2. ÁREA DE ESTUDO

4.2.1. Caracterização do SEPAPM

O Sistema Estuarino do Piraquê-Açú e Piraquê-Mirim, berçário de diversas espécies marinhas e dulcícolas, encontra-se no estado do Espírito Santo a 50 km ao norte da capital Vitória, no município de Aracruz. Este ambiente é composto por uma extensa região de manguezal de 16,51 km² e uma Bacia Hidrográfica de 448,11 km², formada pelas bacias dos rios Piraquê-Açú e Piraquê-Mirim. O encontro dos rios acontece à aproximadamente 2 km à montante da foz (Barroso, 2004).

O manguezal deste estuário é caracterizado pela presença de três espécies de árvores de mangue: *Rhizophora mangle*, *Avicennia schaueriana* e *Laguncularia racemosa*, sendo esta última a mais abundante (Londe *et al.*, 2013). De fato, estas espécies de mangue apresentam um papel muito importante no aporte orgânico para este ecossistema. Lage (2011) aponta o aporte terrígeno do mangue como o principal contribuinte para o material orgânico sedimentar do rio Piraquê-Açú, com variações ocorrentes das flutuações climáticas e uso solo na bacia do estuário nos últimos 500 anos.

O SEPAPM está classificado como bem misturado, onde o fluxo de água da maré se sobrepõe à do rio, ocorrendo variações na zona de mistura de acordo com a época do ano (Barroso, 2004). Essa característica lhe proporciona uma maior

taxa de renovação de compostos na coluna d'água e sedimento e, com isso, um maior tempo de residência desses no ambiente. Apesar da dinâmica do estuário ser dominada pela maré, esta é caracterizada como sendo micromaré (amplitude <2 m) e com um período de aproximadamente 12 h e 25 min (semidiurna). As profundidades médias do canal central para os rios Piraquê-Açú e Piraquê-Mirim são apresentadas como 4,3m e 5m, respectivamente, com máxima profundidade de 16m próximo a desembocadura (Silva *et al.*, 2013).

Este estuário está inserido na Bacia do Rio Riacho apresentando um desenvolvimento fraco de depósitos quaternários ao sopé das falésias da Formação Barreiras (FB), com depósitos nos vales dos rios caracterizados como fluviais-marinhos (Martin *et al.*, 1996). Silva *et al.* (2013) colocam que os sedimentos do SEPAPM apresentam fácies lamosas ricas em matéria orgânica em regiões de baixa hidrodinâmica e fácies arenosas em locais de maior hidrodinâmica, podendo conter expressivos teores de carbonato.

Por se tratar de uma formação dominante na zona costeira do Espírito Santo, a FB é uma importante fonte de sedimentos e outros compostos para os ambientes costeiros, neste caso o SEPAPM. Esta formação é composta por uma sequência de sedimentos que abrange arenitos, siltitos, argilitos e, algumas vezes conglomerados, formada por minerais de quartzo, caulinita, illita/mica, anatósio e pirita, com predominância da caulinita (Behling e Da Costa, 2004). Estes autores colocam os sedimentos da FB com um relativo baixo teor de ferro ($\approx 3\%$) causados pelas condições úmidas e intemperismo de lateritas, formando os latossolos.

O Sistema Estuarino do Piraquê-Açú e Piraquê-Mirim é um ecossistema ainda considerado “preservado”, mas pode sofrer fortes influências antrópicas com o aumento do setor industrial na região, principalmente os de celulose e petrolífera. Esse tipo de desenvolvimento ajuda no aumento da economia local e na urbanização da região, mas se realizada de forma desordenada, pode gerar grandes danos ao ecossistema estuarino, que é fonte de alimento e renda para diversas famílias e comunidades locais, sendo também essencial para a biodiversidade da região.

4.2.2. Coleta e processamento das amostras

Foram realizadas coletas de três testemunhos no SEPAPM, sendo um na porção do Piraquê-Açu (PA05), um na porção do Piraquê-Mirim (PM01) e outro na junção dos dois braços (09bnorte) (Figura 12; a nomenclatura segue a do projeto Casadinho). Após a coleta, os testemunhos foram mantidos a uma temperatura aproximada de -20°C até o momento da realização das análises.

Cada testemunho foi seccionado de um em um centímetro e as alíquotas armazenadas em sacos plásticos para as análises dos metais traço e em marmitas de alumínio para as análises de hidrocarbonetos. Os sacos plásticos foram previamente limpos com a imersão desses em ácido nítrico 2% por 24h e as marmitas de alumínio foram previamente calcinadas a 450° C por 2h.

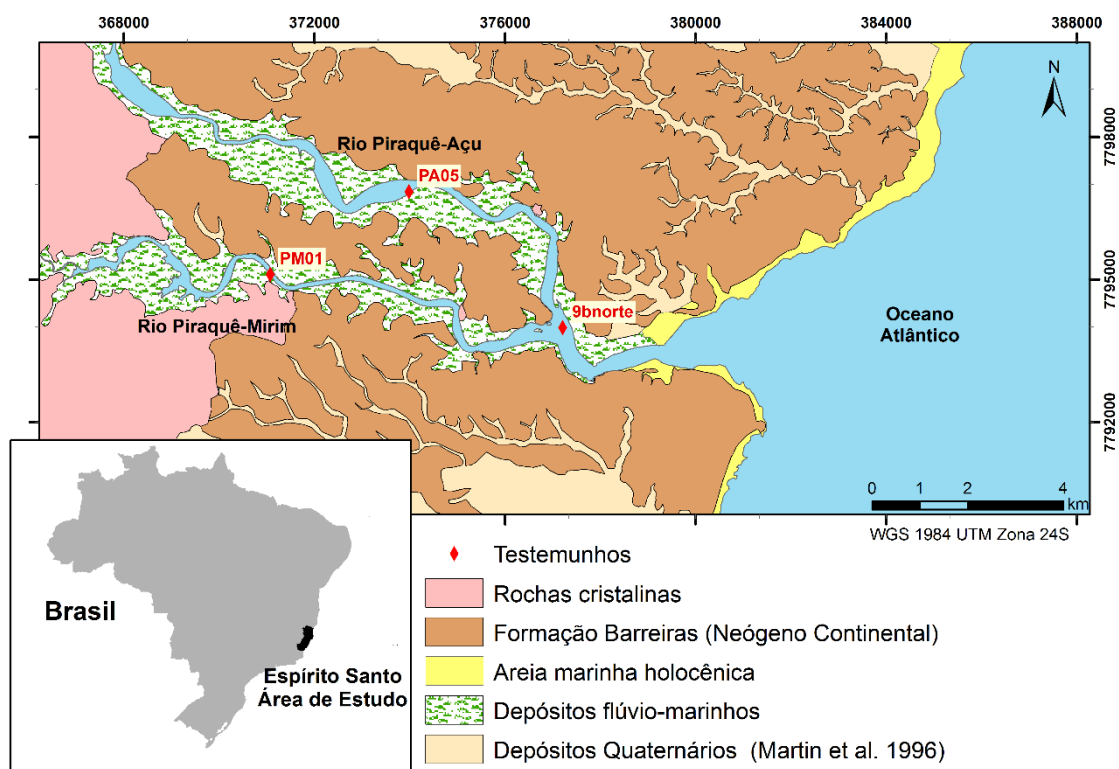


Figura 12: Pontos de coletas dos testemunhos no SEPAPM com a geologia e geomorfologia da área de estudo. Fonte: Modificado de Silva *et al.* (2013)

As análises previamente descritas foram realizadas nos sedimentos previamente secos por liofilização a aprox. -40°C. As amostras foram analisadas a cada centímetro até a profundidade de 10 cm, e após a cada 2 cm.

4.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.3.1. Geoquímica sedimentar

Para responder as hipóteses deste capítulo é necessário uma caracterização geoquímica dos sedimentos estudados nos testemunhos do SEPAPM. Para isso, serão discutidos a seguir os níveis de carbonato de cálcio (CaCO_3), Carbono orgânico total (COT), razão $\text{C}_{\text{org.}}/\text{N}_{\text{total}}$, granulometria e isótopos estáveis ($\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{15}\text{N}$) dos três testemunhos coletados (PA05, PM01 e 9bnorte).

4.3.1.1. Testemunho PA05

Para o testemunho coletado no Piraquê-Açú (PA05 – Figura 13), o sedimento é composto por um alto teor de COT e de carbonato de cálcio, mas diferente do COT, o carbonato apresenta as maiores concentrações em profundidade mais superficiais, ou seja, antes do 20^o cm. Esse teor de CaCO_3 pode estar associado ao material biogênico autóctone como conchas de moluscos e gastrópodes. Uma vez que várias conchas foram encontradas nesta parte do testemunho.

Quanto a qualidade do material orgânico, os valores de $\text{C}_{\text{org.}}/\text{N}_{\text{total}}$ apresentaram valores relativamente altos (entre 23,3 e 32,2; Figura 13), que são característicos de um aporte de vegetação terrestre (>12) (Prahl, Bennet e Carpenter, 1980). Isto porque, a composição desses vegetais é constituída predominantemente de lignina e celulose, o quais são pobres em nitrogênio (Lamb, Wilson e Leng, 2006). Já os valores de $\delta^{13}\text{C}$ observados para o PA05 (-29,1‰ a -25,1‰) também sugerem que os elevados teores de carbono orgânico podem estar associados ao aporte terrígeno, indicando uma contribuição do material orgânico das florestas de mangue para o estuário (Meyers, 2003). Smallwood *et al.* (2003) encontraram teores de $\delta^{13}\text{C}$ entre -29,5 e -26,5‰ para folhas de arvores de mangue (*Rhizophora mangle*). Além disso, os valores encontrados para o $\delta^{15}\text{N}$ (2,1 a 5,3‰) podem refletir essa influência terrígena no aporte orgânico, uma vez

que os valores de $\delta^{15}\text{N}$ para plantas superiores podem estar entre 3,0 e 18‰ (Peters, Sweeney e Kaplan, 1978; Wada e Hattori, 1991).

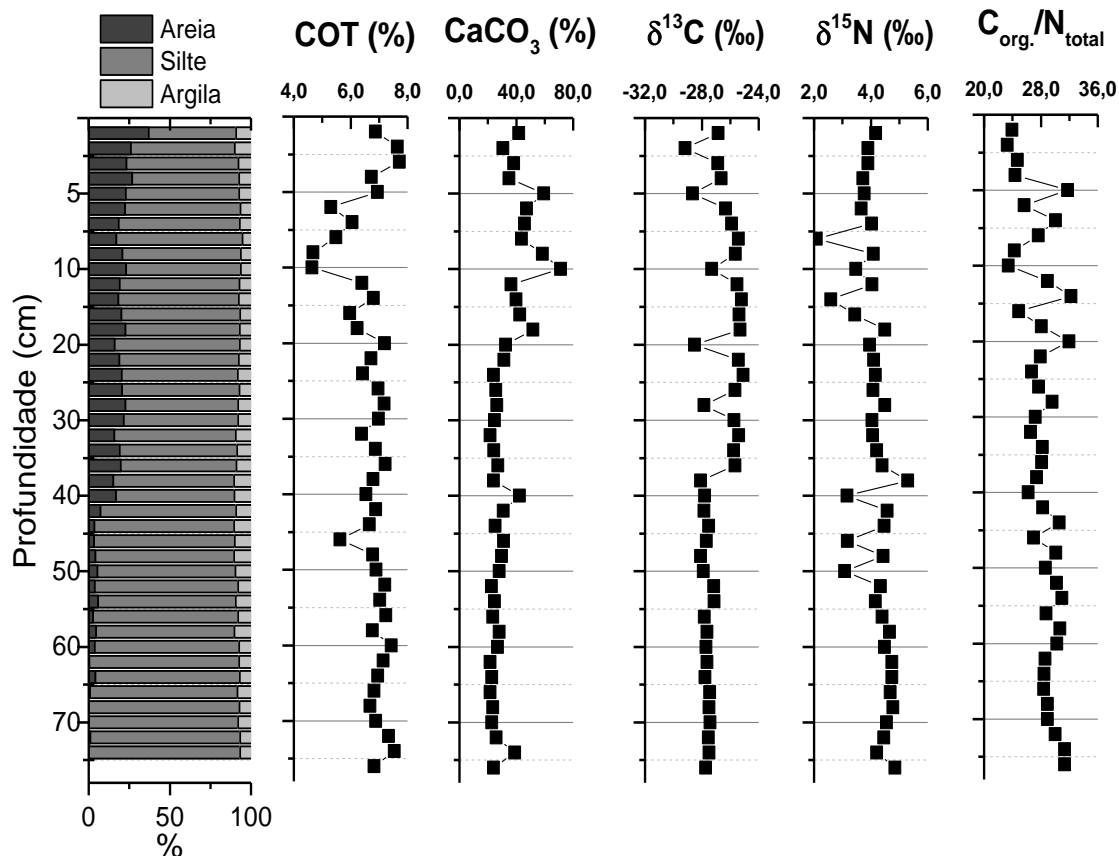


Figura 13: Distribuição vertical da granulometria, teores de carbono orgânico total, de carbonato de cálcio, de $\delta^{13}\text{C}$, de $\delta^{15}\text{N}$ e valores de $\text{C}_{\text{org.}}/\text{N}_{\text{total}}$ para o testemunho PA05 (Piraquê-Açú).

Contudo, os valores dos isótopos estáveis encontrados para o testemunho PA05 também podem refletir uma pequena contribuição fitoplanctônica fluvial/estuarina para a matéria orgânica sedimentar, uma vez que valores de $\delta^{13}\text{C}$ entre -35‰ a -25‰ e de $\delta^{15}\text{N}$ por volta de 5‰ são típicos para estes organismos (Meyers, 2003). Essa contribuição pode ser melhor observada cruzando os dados de $\delta^{13}\text{C}$ com os de $\text{C}_{\text{org.}}/\text{N}_{\text{total}}$ (Figura 14), que quando comparados com valores típicos compilados por Lamb, Wilson e Leng (2006), pode-se notar uma pequena presença orgânica proveniente de organismos

fitoplanctônicos em amostras mais superficiais. Enquanto que na base do testemunho encontra-se material mais característico de plantas superiores.

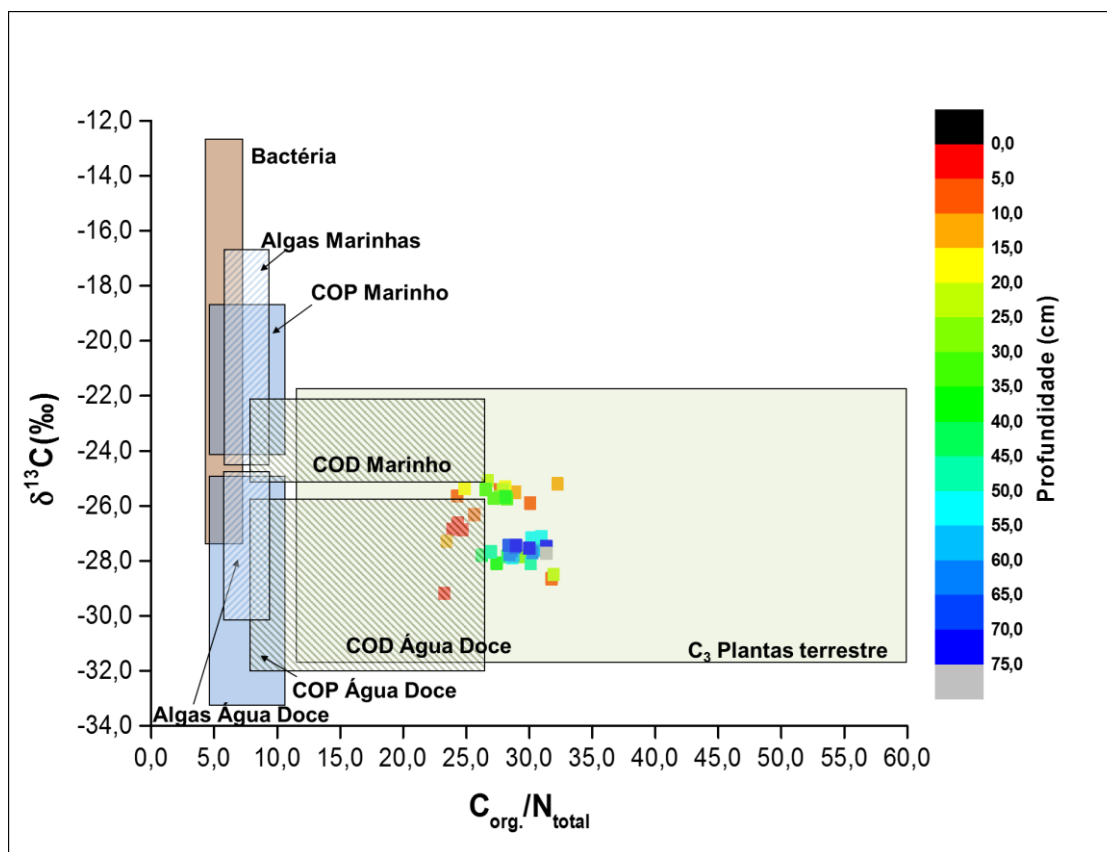


Figura 14: Gráfico com os teores de $\delta^{13}\text{C}$ e $\text{C}_{\text{org.}}/\text{N}_{\text{Total}}$ para o testemunho PA05 (Piraquê-Açú), além dos típicos níveis de $\text{C}_{\text{org.}}/\text{N}_{\text{Total}}$ e $\delta^{13}\text{C}$ para “inputs” orgânicos para ambientes costeiros. Adaptado de Lamb, Wilson e Leng (2006)

Os sedimentos do PA05 apresentaram uma granulometria com predominância de silte, mas com um aumento no teor de areia em direção à superfície. Normalmente, o material orgânico em ambientes costeiros está ligado a superfícies desses sedimentos mais finos (Ogrinc *et al.*, 2005). Essa associação aparenta não ser o principal fator na incorporação de COT nos sedimentos do PA05 (Tabela 9), podendo este carbono estar relacionado diretamente à quantidade de COT aportado e depositado no local.

Tabela 9: Matriz de correlação de Spearman ($p < 0,05$) entre os parâmetros estudados no testemunho PA05 (Piraquê-Açú).

TESTEMUNHO PA05		Al	As	Cd	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	V	Zn	COT	CaCO ₃	δ ¹⁵ N	δ ¹³ C	C/N	<i>n</i> -alcanos	Hopanos	%Areia	%Silte	%Argila
	Al	As	Cd	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	V	Zn	COT	CaCO ₃	δ ¹⁵ N	δ ¹³ C	C/N	<i>n</i> -alcanos	Hopanos	%Areia	%Silte	%Argila	
	Al	1																				
	As	-	1																			
	Cd	0,76	-0,50	1																		
	Cr	0,83	-	0,77	1																	
	Cu	0,84	-	0,72	0,82	1																
	Fe	-	0,73	-	-	-	1															
	Mn	-	-	-	-	-0,27	0,39	1														
	Ni	0,90	-	0,75	0,95	0,86	-	-	1													
	Pb	0,52	-0,62	0,80	0,67	0,41	-	-	0,58	1												
	V	0,59	-	0,43	0,68	0,79	-	-0,35	0,68	-	1											
	Zn	0,89	-	0,76	0,88	0,81	0,29	-	0,92	0,55	0,65	1										
	COT	-0,32	-0,30	-	-0,39	-0,34	-0,39	-	-0,44	-	-0,46	-0,43	1									
	CaCO ₃	-	0,42	-	-	0,35	0,32	-	-	-0,42	0,43	-	-0,39	1								
	δ ¹⁵ N	-	-	-	-	-0,43	-	0,36	-0,30	-	-0,44	-0,30	-	-0,63	1							
	δ ¹³ C	-	0,32	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-0,44	-	-	1						
	C/N	-	-	-	-	-	-	0,41	-	-	-0,34	-	0,35	-	0,34	-0,31	1					
	<i>n</i> -alcanos	-	-0,65	-	-	-0,56	-0,44	-	-	-	-0,48	-0,46	0,58	-0,63	-	-0,43	-	1				
	Hopanos	-0,47	-0,42	-	-0,45	-0,63	-	-	-0,57	-	-0,50	-	0,50	-0,42	-	-	-	-	1			
	%Areia	-	-	-	-	0,39	-	-0,60	-	-0,44	0,46	-	-	0,57	-0,49	0,32	-0,57	-	-	1		
	%Silte	-	-	-	-	-0,41	-	0,59	0,35	-	-0,46	-	-	-0,51	0,47	-	0,57	-	-	-0,98	1	
	%Argila	-	-0,80	0,50	-	-	-0,52	-	-	0,57	-	-	-	-0,43	-	-0,36	-	0,53	-	-	-	1

4.3.1.2. Testemunho 9bnorte

Os sedimentos do testemunho 9bnorte também apresentaram uma forte variação da composição granulométrica no perfil vertical, ocorrendo um predomínio de silte em quase todo o testemunho. Esse perfil granulométrico apresentou dois pontos de grande aumento no teor de areia, sendo o primeiro na base do testemunho (entre 80 e 94 cm), seguindo por um decréscimo nesse teor, e o segundo próximo a profundidade de 54cm, seguido também por um decréscimo no teor de areia até próximo de zero. No caso da argila, apesar de não apresentar um elevado teor comparado ao silte, o teor desses minerais possui uma tendência a aumentar em direção à superfície.

O carbonato de cálcio apresentou uma distribuição vertical com variações por todo o testemunho, com o maior teor na profundidade de 56 cm, mostrando uma tendência de decréscimo em direção à superfície (Figura 15). Essa variação na deposição do carbonato pode estar associada a intensa dinâmica do ponto de coleta, pois situa-se na confluência entre os rios Piraquê-Açú e Piraquê-Mirim, e próximo a desembocadura do estuário, o que dificultaria a deposição deste carbonato.

Por se tratar de uma região de encontro de dois rios e do mar, o local deste testemunho recebe a influência de diversas forçantes (fluxo dos rios, correntes de maré, ondas, etc.), envolvendo assim vários aportes de material orgânico para o sedimento (fluvial, marinho e manguezal). Com essa dinâmica, pode haver diferentes eventos de turbulência na coluna d'água, o que pode afetar a quantidade e qualidade do material depositado (Huettel *et al.*, 2003). De fato, ao compararmos o testemunho 9bnorte com os outros testemunhos estudados neste trabalho (PA05 e PM01), este apresentou menor teor de COT dentre os três. Este carbono orgânico está relacionado diretamente com a granulometria do sedimento (correlação de Spearman; areia, $R = -0,43$; silte, $R = 0,46$; argila, $R = 0,36$; $p < 0,05$; Tabela 10), que é afetado diretamente pela dinâmica local, podendo assim, estar afetando o teor de COT neste ponto.

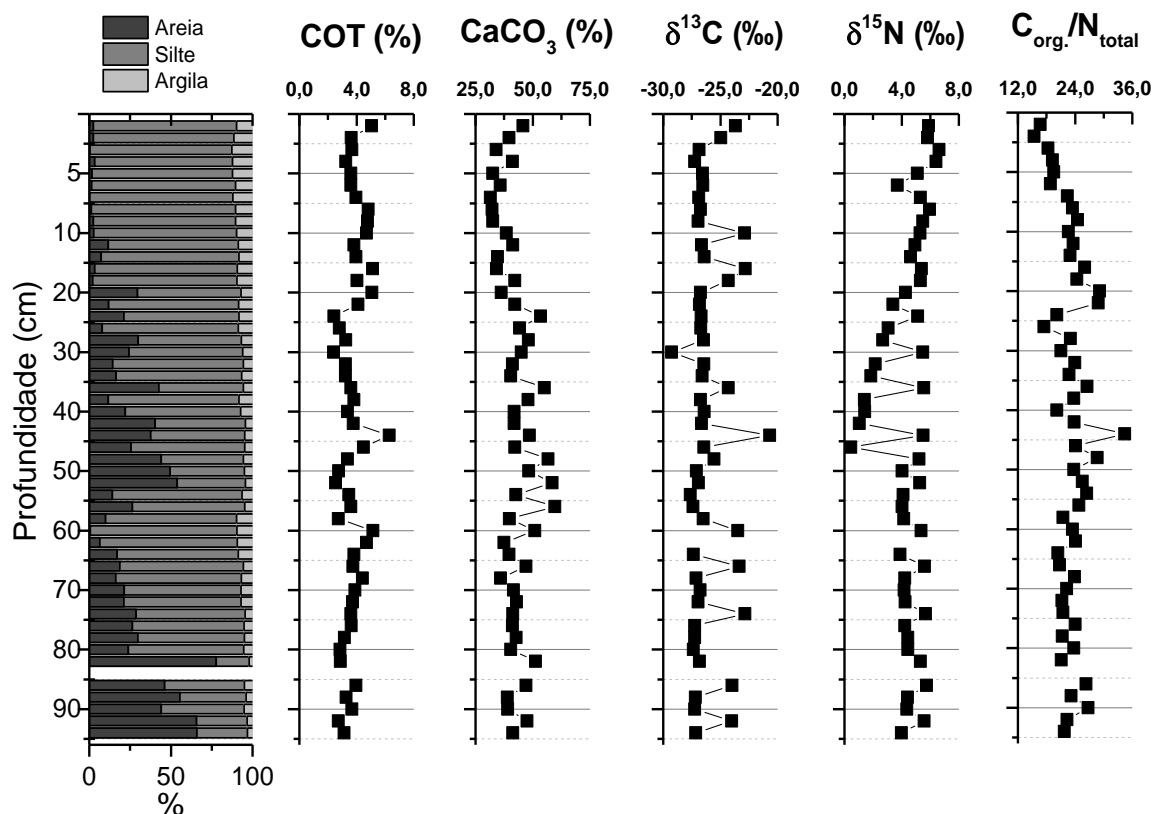


Figura 15: Distribuição vertical da granulometria, teores de carbono orgânico total, de carbonato de cálcio, de $\delta^{13}\text{C}$, de $\delta^{15}\text{N}$ e valores de $\text{C}_{\text{org.}}/\text{N}_{\text{total}}$ para o testemunho 09bnorte (confluência).

A dinâmica da localização do testemunho 9bnorte não afeta somente a quantidade do material granulométrico e de carbono orgânico, mas também na qualidade do material orgânico aportado. Observando a Figura 16, pode-se notar uma mistura de material aportado para a região, mostrando forte influência fitoplanctônica marinha/fluvial e do manguezal.

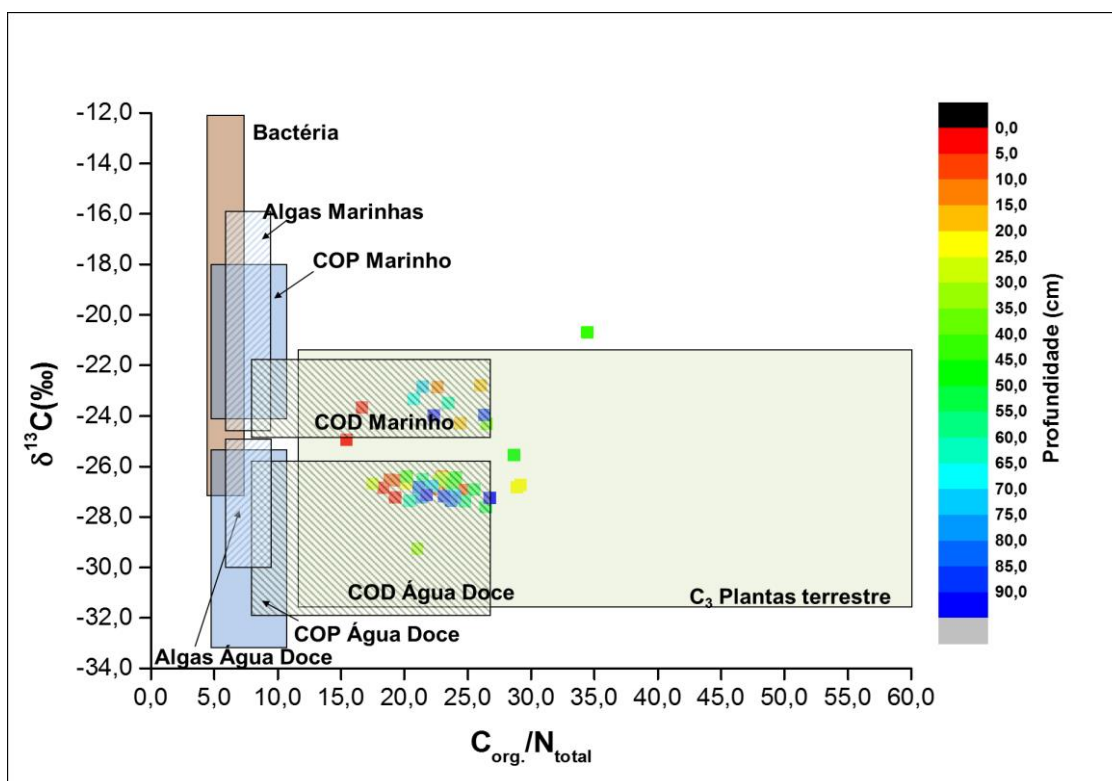


Figura 16: Gráfico com os teores de $\delta^{13}\text{C}$ e $\text{C}_{\text{org.}}/\text{N}_{\text{Total}}$ para o testemunho 9bnorte (confluência), além dos típicos níveis de $\text{C}_{\text{org.}}/\text{N}_{\text{Total}}$ e $\delta^{13}\text{C}$ para “inputs” orgânicos para ambientes costeiros. Adaptado de Lamb Lamb, Wilson e Leng 2006.

A contribuição fitoplanctônica pode ser corroborada pelos valores de $\delta^{15}\text{N}$ encontrados, os quais ficam entorno de 5‰ (Meyers, 2003), com um forte decréscimo no meio do testemunho, possivelmente ocasionada por uma maior influência terrígena ($\delta^{15}\text{N} \approx 0\text{‰}$) (Smallwood *et al.*, 2003; Fogel *et al.*, 2008).

Tabela 10: Matriz de correlação de Spearman ($p < 0,05$) entre os parâmetros estudados no testemunho 9bnorte (confluência).

TESTEMUNHO 9bnorte		Al	As	Cd	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	V	Zn	COT	CaCO ₃	$\delta^{15}\text{N}$	$\delta^{13}\text{C}$	C/N	<i>n</i> -alcanos	Hopanos	%Areia	%Silte	%Argila
		1																				
	Al	1																				
	As	0,58	1																			
	Cd	0,61	0,76	1																		
	Cr	0,74	0,59	0,56	1																	
	Cu	-	-	-	0,45	1																
	Fe	0,78	0,77	0,77	-	-	1															
	Mn	-	0,45	-	0,35	-	-	1														
	Ni	0,74	0,53	0,46	0,93	0,50	0,63	0,29	1													
	Pb	-	0,32	-	0,55	0,44	-	0,60	0,56	1												
	V	0,65	0,80	0,75	0,83	-	-	0,38	0,72	0,55	1											
	Zn	0,88	0,46	0,56	0,69	-	0,78	-	0,68	-	0,64	1										
	COT	-	0,35	-	-	-	0,29	0,31	-	-	0,30	-	1									
	CaCO ₃	-	-	-	-	0,29	-	-0,31	-	-	-	-	-0,34	1								
	$\delta^{15}\text{N}$	-	-	-0,29	-	-	-	0,29	-	-	-	-	-	-	1							
	$\delta^{13}\text{C}$	-	0,33	0,37	0,30	-	0,32	-	0,28	-	0,41	0,32	0,37	-	0,29	1						
	C/N	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,34	-	-	-	1					
	<i>n</i> -alcanos	-	-	-	-	-	-	0,35	-	-	-	-	-	-0,32	-	-	-	1				
	Hopanos	-	0,43	0,36	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1			
	%Areia	-0,31	-0,51	-0,52	-	0,35	-0,28	-0,33	-	-	-0,32	-	-0,43	0,54	-	-	0,32	-0,39	-0,34	1		
	%Silte	0,34	0,52	0,54	-	-0,36	0,30	0,33	-	-	0,33	-	0,46	-0,52	-	-	-0,29	0,38	-	-0,99	1	
	%Argila	-	0,51	0,48	-	-0,32	-	0,34	-	-	0,32	-	0,36	-0,54	-	-	-0,35	0,43	0,35	-0,92	0,90	1

- Valores em negrito representam valores acima de 0,50.

4.3.1.3. Testemunho PM01

A distribuição sedimentar granulométrica no testemunho PM01 não apresentou grandes variações, bem como para os parâmetros geoquímicos. Dentre os testemunhos estudados, o PM01 foi o que apresentou o maior teor de carbono orgânico, bem como o menor teor de CaCO_3 em sua composição sedimentar (Figura 17), que pode estar associado à sua característica granulométrica fina, apesar da falta de correlação (Tabela 11). A predominância de sedimentos finos (silte), poderia estar auxiliando na preservação do COT (Ogrinc *et al.*, 2005; Gao *et al.*, 2008).

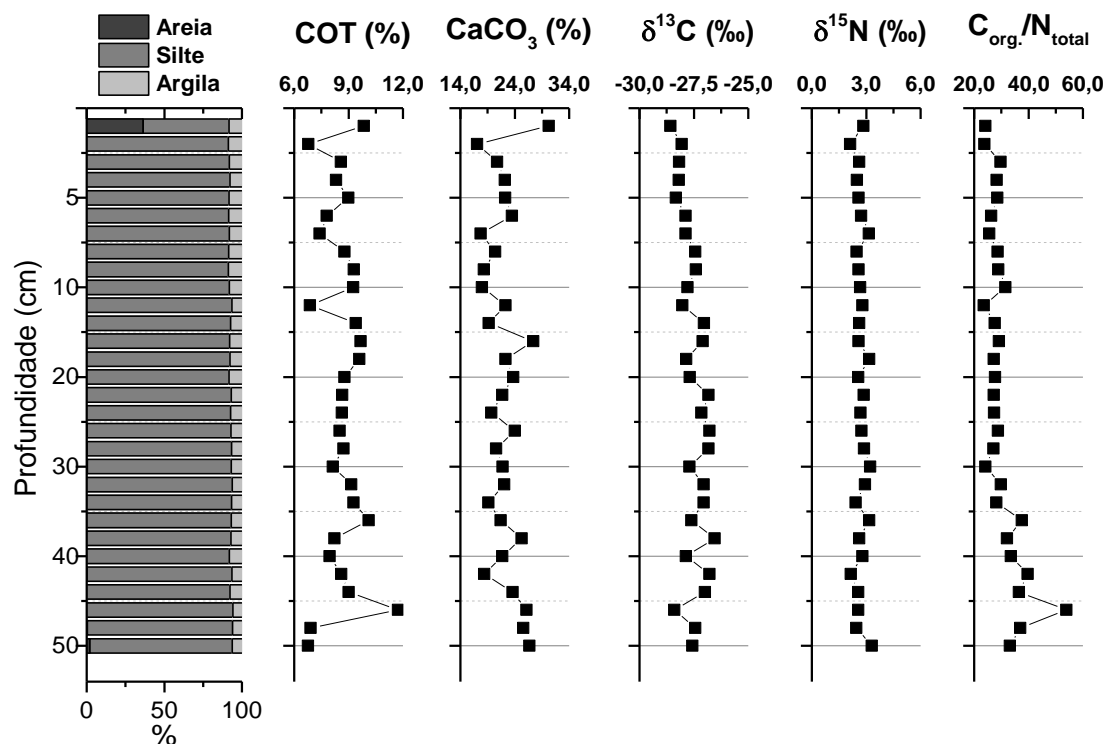


Figura 17: Distribuição vertical da granulometria, teores de carbono orgânico total, de carbonato de cálcio, de $\delta^{13}\text{C}$, de $\delta^{15}\text{N}$ e valores de $\text{C}_{\text{org.}}/\text{N}_{\text{total}}$ para o testemunho PM01 (Piraquê-Mirim).

Apesar de apresentar uma bacia hidrográfica menor que o rio Piraquê-Açú, a bacia do rio Piraquê-Mirim é caracterizada por uma maior preservação (Barroso, 2004), o que pode contribuir para um maior aporte orgânico proveniente da vegetação ao redor e da produção autóctone fitoplanctônica. De acordo com

Boutton (1991) e Meyers (2003), os valores de $\delta^{13}\text{C}$ para o PM01 (-28,6 a -26,5‰) podem indicar uma influência terrígena, bem como fitoplanctônica na composição orgânica encontrada no testemunho. Essa contribuição é melhor classificada comparando os dados de isótopos de carbono com os da razão $\text{C}_{\text{org.}}/\text{N}_{\text{total.}}$, como pode ser observado na Figura 18.

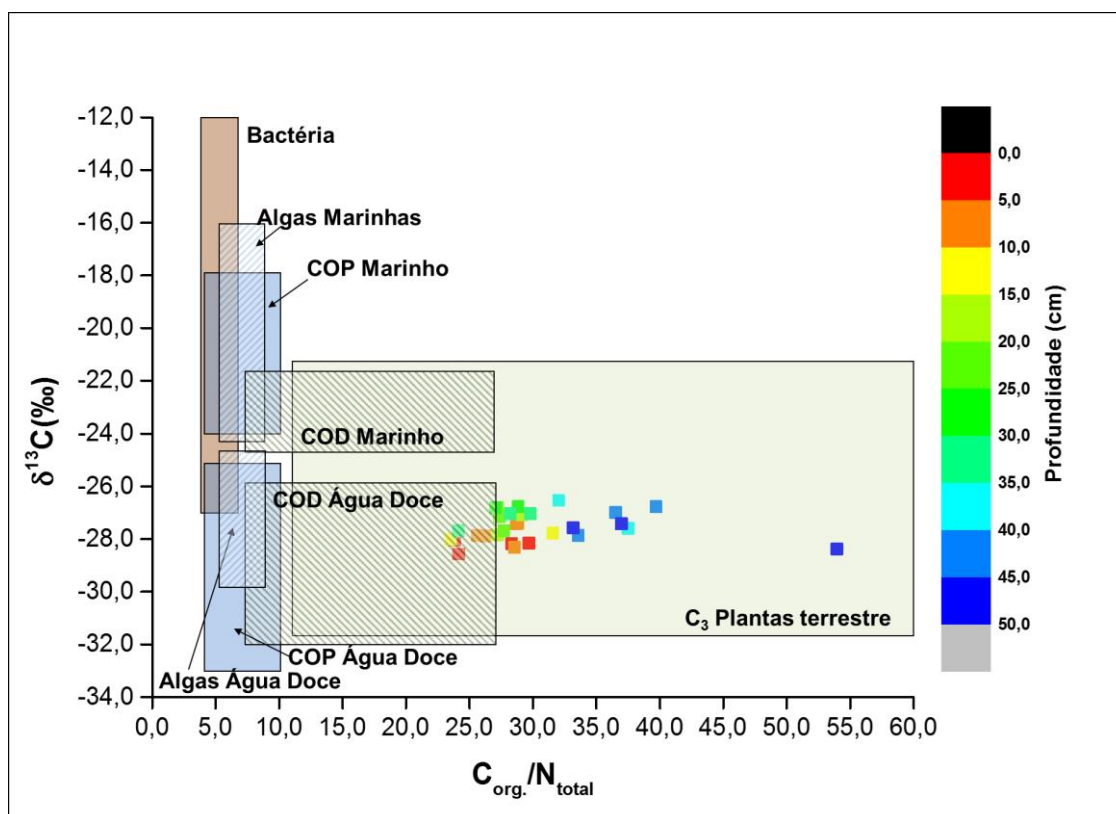


Figura 18: Gráfico com os teores de $\delta^{13}\text{C}$ e $\text{C}_{\text{org.}}/\text{N}_{\text{Total}}$ para o testemunho PM01 (Piraquê-Mirim), além dos típicos níveis de $\text{C}_{\text{org.}}/\text{N}_{\text{Total}}$ e $\delta^{13}\text{C}$ para “inputs” orgânicos para ambientes costeiros. Adaptado de Lamb, Wilson e Leng (2006).

Os valores de $\delta^{15}\text{N}$ encontrados nos sedimentos do testemunho PM01 podem também refletir esse *input* terrígeno (plantas C_3 ; $\delta^{15}\text{N}$ entre -5 e 18‰) (Riera *et al.*, 1999; Maksymowska *et al.*, 2000), bem como uma contribuição planctônica de ecossistemas de água doce (Owsens, 1987; Wada e Hattori, 1991), como o rio Piraquê-Mirim.

4.3.2. Hidrocarbonetos

As concentrações dos hidrocarbonetos parafínicos normais em todos os testemunhos do SEPAPM não apresentaram um padrão definido na distribuição vertical (Figura 19), havendo variações por todo o perfil vertical. A maior concentração média foi encontrada no PM01, o que pode estar relacionado ao elevado teor de COT para este testemunho.

Para o testemunho da confluência (9bnorte), as maiores concentrações (22º e 62º cm) ocorreram em momentos em que o teor de areia diminuía e o teor de silte aumentara. De fato, as concentrações de *n*-alcanos neste testemunho apresentaram uma correlação negativa com a porcentagem de areia e positiva com o silte (Tabela 9). Esse fato pode estar relacionado com momentos de aumento na deposição de partículas mais finas, por consequência de uma diminuição da hidrodinâmica, que auxiliaria no carreamento destes compostos orgânicos para o sedimento, uma vez que estes podem estar mais ligados a partículas finas de sedimento em suspensão (Thompson e Eglinton, 1978).

Já testemunho do rio Piraquê-Açú (PA05) foi o que apresentou a menor concentração média dos *n*-alcanos, o que pode estar associado a maior competência do rio em transporte de partículas em suspensão, quando comparado ao rio Piraquê-Mirim. Isso conduziria a um maior transporte de partículas de sedimentos mais finos, favorecendo a deposição de partículas arenosas, consequentemente, diminuindo a deposição desse material orgânico junto ao material granulométrico mais fino (Zhang, Zhang e Gong, 2009).

Um dos principais fatores que podem influenciar a concentração dos *n*-alcanos nos sedimentos é a proximidade entre a fonte e o local de deposição. Como descrito anteriormente, a composição orgânica da região do SEPAPM é fortemente influenciada pelo manguezal ao redor. De acordo com a distribuição das cadeias carbônicas dos *n*-alcanos, todos os testemunhos apresentaram uma elevada concentração de *n*-alcanos de cadeia longa ($nC_{25} - nC_{36}$) quando comparada aos compostos de cadeia curta ($nC_{13} - nC_{24}$), especialmente pelos *n*-alcanos nC_{27} , nC_{29} , nC_{31} (Figura 20). Esses alcanos normais de cadeias longas ajudam a corroborar o *input* do manguezal, principalmente das árvores de

mangue, uma vez que estas plantas superiores apresentam essa predominância carbônica (Eglinton e Hamilton, 1967; Liebezeit e Woestmann, 2009). Além disso, a forte preferência dos carbonos de cadeia ímpares sobre as pares em todos os testemunhos também indicam essa influência do mangue na composição orgânica da região, uma vez que esta é uma característica de *n*-alcanos derivados de ceras das folhas epicuticulares (Eglinton e Eglinton, 2008).

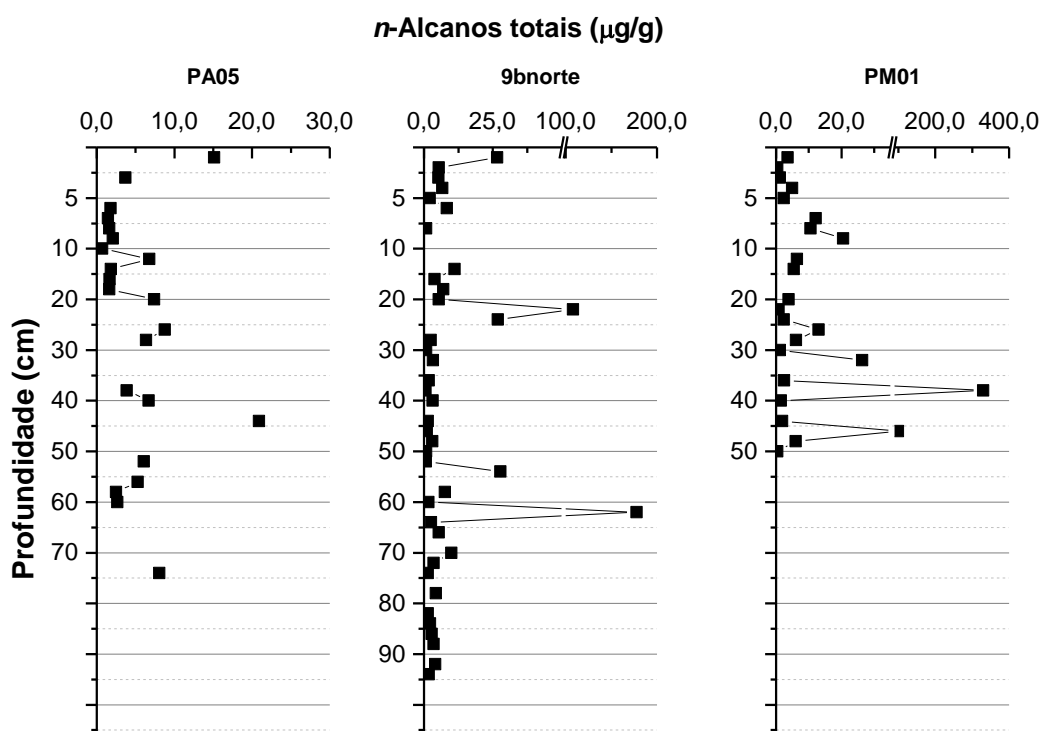


Figura 19: Distribuição vertical da concentração dos *n*-alcanos totais para os testemunhos PA05 (Piraquê-Açú), 9bnorte (Confluência) e PM01 (Piraquê-Mirim).

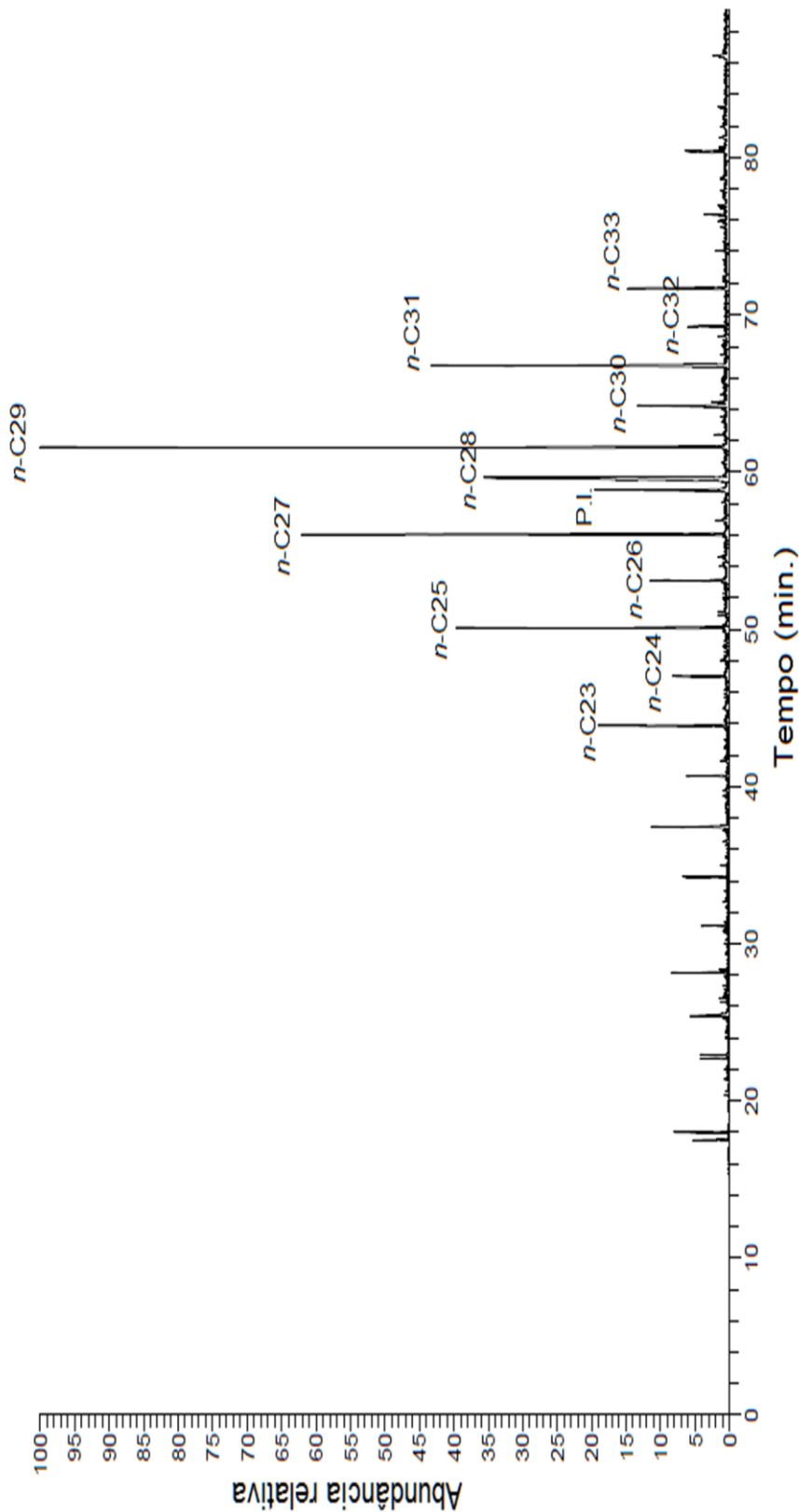


Figura 20: Cromatograma de monitoramento de íons seletivo ($m/Z = 71$) da amostra 10cm do testemunho PA05 (Piraquê-Açú).

As elevadas concentrações dos *n*-alcanos encontradas em determinadas profundidades do testemunho 9bnorte (22^o cm e 62^o cm) podem estar associadas a eventos de contaminação por óleo, uma vez que sedimentos com concentrações acima de 100 µg/g podem ser considerados contaminados (Readman *et al.*, 2002). Apesar de também apresentar concentrações que podem indicar contaminação, os *n*-alcanos nos sedimentos do testemunho PM01 apresentaram características de um aporte natural, isto é, predominância de compostos de cadeia longa ($C_{max.} = n-C_{29}$) (Azevedo, Goncalves e Silva, 2007), forte predominância de compostos com cadeias ímpares sobre as pares (Bray e Evans, 1961) e ausência da mistura complexa não resolvida (UCM – *Unresolved Complex Mixture*) (Hu *et al.*, 2009).

Em questão aos hopanóides, o testemunho do rio Piraquê-Mirim (PM01) foi o que apresentou a maior concentração média (0,80µg/g), possivelmente associado ao elevado teor de COT nos sedimentos deste local. Assim como os hidrocarbonetos parafínicos, os hopanóides totais não apresentaram um padrão definido de distribuição vertical.

Para todos os testemunhos do SEPAPM (PA05, 9bnorte, PM01) não houveram características da uma contaminação por contaminantes petrogênicos. Ou seja, biomarcadores característicos em um ambiente contaminado por petróleo e derivados (i.e. terpanos tri e tetra cíclicos, hopanos de configuração 17α(H), 21β(H) e gamacerano) não foram encontrados ou em concentrações muito pequenas, não caracterizando como um aporte petrogênico. Nos testemunhos foi encontrado uma elevada presença de compostos com configuração 17β(H), 21β(H) e 17β(H), 21α(H), possivelmente associados a ação biogênica (bactérias) (Yunker e Macdonald, 2003).

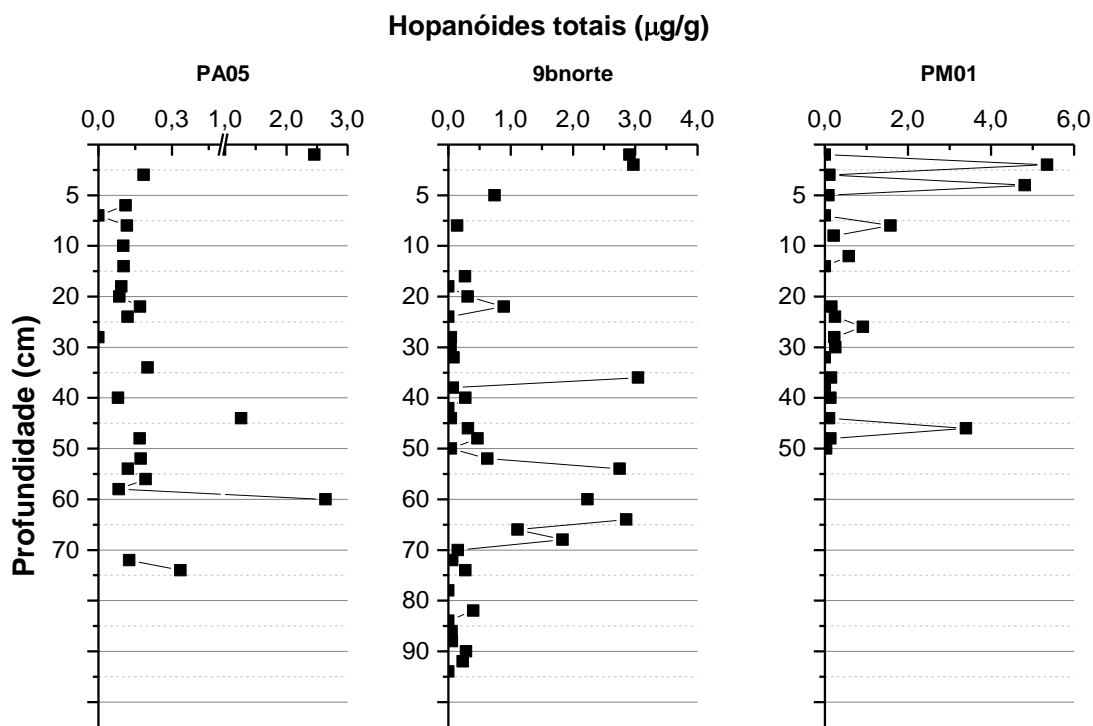


Figura 21: Distribuição vertical da concentração dos hopanóides totais para os testemunhos PA05 (Piraquê-Açú), 9bnorte (Confluência) e PM01 (Piraquê-Mirim).

4.3.3. Metais

Funcionando como depósito de metais provindo de diversas fontes (rios, oceano, atmosférica, etc.), os estuários usualmente tendem a acumular esses elementos em seus sedimentos (Szefer *et al.*, 1995), funcionando assim como registros temporais das mudanças nos níveis destes (Chatterjee *et al.*, 2009).

Os testemunhos estudados no SEPAPM apresentaram grandes variações na concentração em relação a profundidade (Figura 22, 23 e 24). No PA05, os metais que menos variaram com a profundidade foram o Cd e o Pb (Figura 12), possivelmente por estarem ligados a partículas de argila (Correlação de Spearman; $R=0,50$ e $R=0,57$, respectivamente; $p<0,05$; Tabela 8), uma vez que estes compostos podem estar adsorvidos as superfícies desses minerais (Grant e Middleton, 1990).

Assim como os argilominerais, os metais podem estar associados ao material orgânico, contudo para o PA05, esses elementos (Al, Cr, Cu, Fe, Ni, V, Zn) mostraram uma fraca correlação negativa com o teor de carbono orgânico

(Correlação de Speaman, $R_s = -0,32; -0,30; -0,39; -0,34; -0,39; -0,44; -0,46$ e $-0,43$, respectivamente; $p < 0,05$; Tabela 8). Isso indica que esses metais não apresentam uma associação com o conteúdo orgânico (COT). Esses elementos também não apresentam uma associação com os oxihidróxidos de Fe (exceto o As) e Mn, mas os metais Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, V e Zn apresentaram-se fortemente correlacionados com o Al (Correlação de Speaman, $R_s = 0,76; 0,83; 0,84; 0,90; 0,52; 0,59$ e $0,89$, respectivamente; $p < 0,05$; Tabela 8). Isso pode indicar que, possivelmente, as concentrações dos metais nos sedimentos do Piraquê-Açú são controladas principalmente pelo fornecimento da fonte (lixiviação), e também por oxihidróxidos de Fe para o As. Para os elementos As, Cu, Fe e V, o CaCO_3 pode estar representando uma pequena participação na deposição desses (Correlação de Speaman, $R_s = 0,42; 0,35; 0,32$ e $0,43$, respectivamente; $p < 0,05$, Tabela 8).

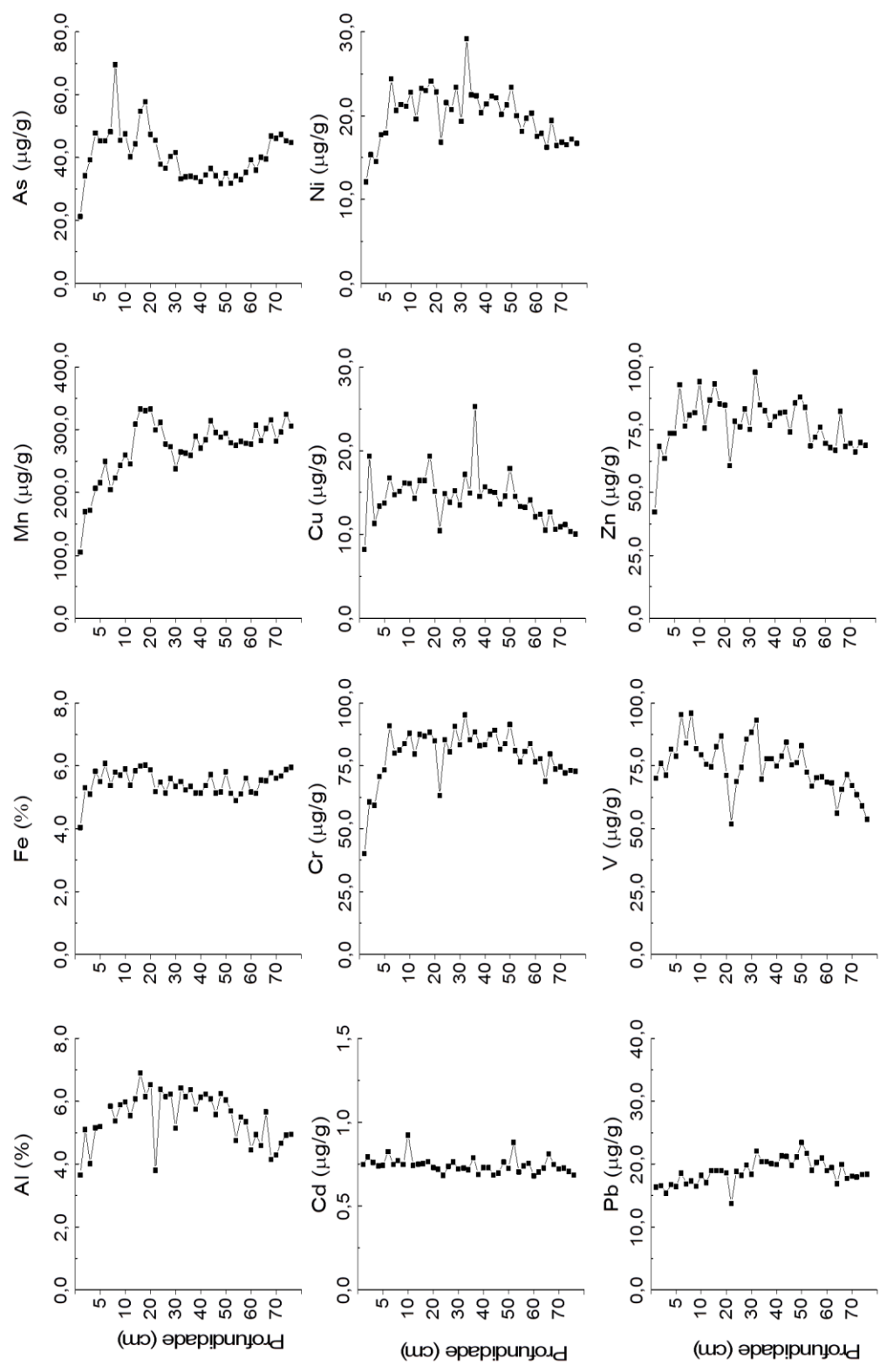


Figura 22: Distribuição vertical das concentrações dos elementos maiores (Al e Fe), metais traço (Mn, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, V e Zn) e semimetal (As) para o testemunho PA05 (Piraquê-Acú).

No caso do As, estudos prévios na zona costeira do município de Aracruz realizados por (Mirlean *et al.*, 2011) mostraram que este elemento é naturalmente enriquecido nos sedimentos desta região, derivado da erosão de rochas da Formação Barreiras. Estes autores também propõem que o As liberado pela redução de oxihidróxidos de Fe (III) depositados no sedimento, tende a difundir-se para a superfície e ligando-se ao carbonato na zona de oxidação. Essa afinidade também pode estar acontecendo nos sedimentos do rio Piraquê-Açú (PA05) (Correlação de Speaman, $R_s = 0,42$; $p < 0,05$; Tabela 8), onde os maiores teores de CaCO_3 (Figura 13) podem refletir as maiores concentrações de As para este testemunho (Figura 22).

Para o testemunho 9bnorte, as concentrações dos metais variaram consideravelmente no perfil vertical (Figura 23), fato que pode estar associado a dinâmica local. Contudo, esses elementos (Al, As, Cd, Cu, Fe, Mn e V) estão fracamente correlacionados as diferentes frações de areia (Correlação de Speaman, $R_s = -0,31$; $-0,51$; $-0,52$; $0,35$; $-0,28$; $-0,33$ e $-0,32$, respectivamente; $p < 0,05$; Tabela 9), silte (Correlação de Speaman, $R_s = 0,34$; $0,52$; $0,54$; $-0,36$; $0,30$; $0,33$ e $0,33$, respectivamente; $p < 0,05$; Tabela 9) e argila (As, Cd, Cu, Mn e V; Correlação de Speaman, $R_s = 0,51$; $0,48$; $-0,32$; $0,34$ e $0,32$, respectivamente; $p < 0,05$; Tabela 9), indicando que a granulometria apresenta uma baixa contribuição na deposição desses elementos. Mesmo com uma fraca associação, esses metais e As estão mais associados com as frações mais finas, ou seja, com silte e argila (Lin *et al.*, 2002; Anithamary, Ramkumar e Venkatramanan, 2012). Da mesma forma, os metais e As não apresentaram ou apresentaram pequena correlação com o COT (As, Fe, Mn e V; Correlação de Speaman, $R_s = 0,35$; $0,29$; $0,31$; $0,30$, respectivamente; $p < 0,05$; Tabela 9) e CaCO_3 (Cu e Mn; Correlação de Speaman, $R_s = 0,29$ e $-0,31$, respectivamente; $p < 0,05$; Tabela 9), indicando que o carbono orgânico e o carbonato também não apresentam um papel expressivo na deposição desses elementos.

No caso dos sedimentos da confluência (9bnorte), os metais e o As apresentam uma acumulação fortemente dependente da fonte e associada com os oxihidróxidos de Fe e Mn. Essa associação pode ser observada pela correlação dos metais Cd, Cr, Fe, Ni, V, Zn e As com o Al (Correlação de Speaman, $R_s = 0,61$; $0,74$; $0,78$; $0,74$; $0,65$; $0,88$ e $0,58$, respectivamente; $p < 0,05$; Tabela 9), dos

elementos Al, As, Cd e Ni com o Fe (Correlação de Speaman, $R_s = 0,78; 0,77; 0,77$ e $0,63$, respectivamente; $p < 0,05$; Tabela 9) e dos elementos As, Cr, Ni, Pb e V com o Mn (Correlação de Speaman, $R_s = 0,45; 0,35; 0,29; 0,60$ e $0,38$, respectivamente; $p < 0,05$; Tabela 9).

O As no testemunho 9bnorte apresentou concentrações um pouco mais elevadas comparadas ao PA05, mas diferente deste último, o semimetal não apresentou uma correlação com o CaCO_3 , indicando que a agregação do As ao sedimento está ocorrendo em maior parte por outros fatores. Além das partículas de silte e argila (discutido acima), os oxihidróxidos de Fe e Mn também podem estar auxiliando o carreamento deste elemento para o sedimento, uma vez que a adsorção deste é mais comumente observada nestes oxihidróxidos (Sadiq, 1997).

De forma similar aos demais testemunhos, o PM01 apresentou uma elevada variação vertical na concentração dos metais e semimetal (Figura 24). As camadas superficiais desse testemunho apresentou uma tendência de diminuição da concentração dos metais, comportamento similar encontrado no testemunho do rio Piraquê-Açú (PA05).

Esse testemunho (PM01) também apresentou indicações dos sedimentos finos e oxihidróxidos de Fe/Mn como principais carreadores dos metais (exceto Cd e Pb) e As para o sedimento. Isso uma vez que os elementos As, Cr, Fe, Mn, Ni e V apresentaram correlações com silte (Correlação de Speaman, $R_s = 0,61; 0,57; 0,44; 0,61; 0,57$ e $0,48$, respectivamente; $p < 0,05$; Tabela 10), argila (Correlação de Speaman, $R_s = 0,64; 0,47; 0,42; 0,43$ e $0,41$, respectivamente; $p < 0,05$; Tabela 10). Além disso, os elementos As, Cr, Mn, Ni, V e Zn apresentaram forte correlação com Fe (Correlação de Speaman, $R_s = 0,87; 0,45; 0,69; 0,48; 0,92$ e $0,70$, respectivamente; $p < 0,05$; Tabela 10), enquanto que os elementos Al, As, Cr, Cu, Fe, Ni, V e Zn apresentaram, em sua maioria, uma forte correlação com o Mn (Correlação de Speaman, $R_s = 0,47; 0,75; 0,82; 0,47; 0,69; 0,79; 0,83$ e $0,50$, respectivamente; $p < 0,05$; Tabela 10).

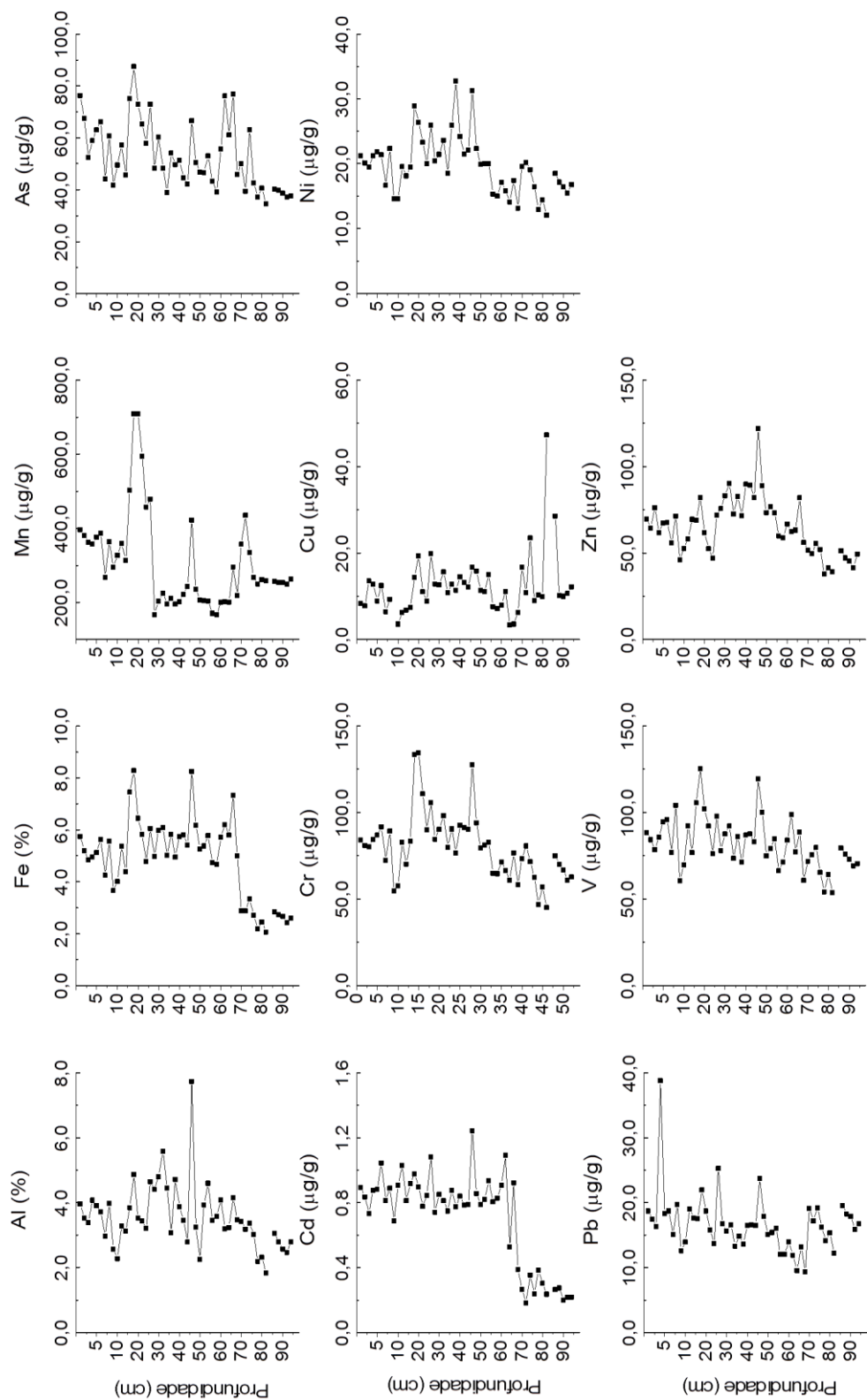


Figura 23: Distribuição vertical das concentrações dos elementos maiores (Al e Fe), metais traço (Mn, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, V e Zn) e semimetal (As) para o testemunho 9bnorte (confluência).

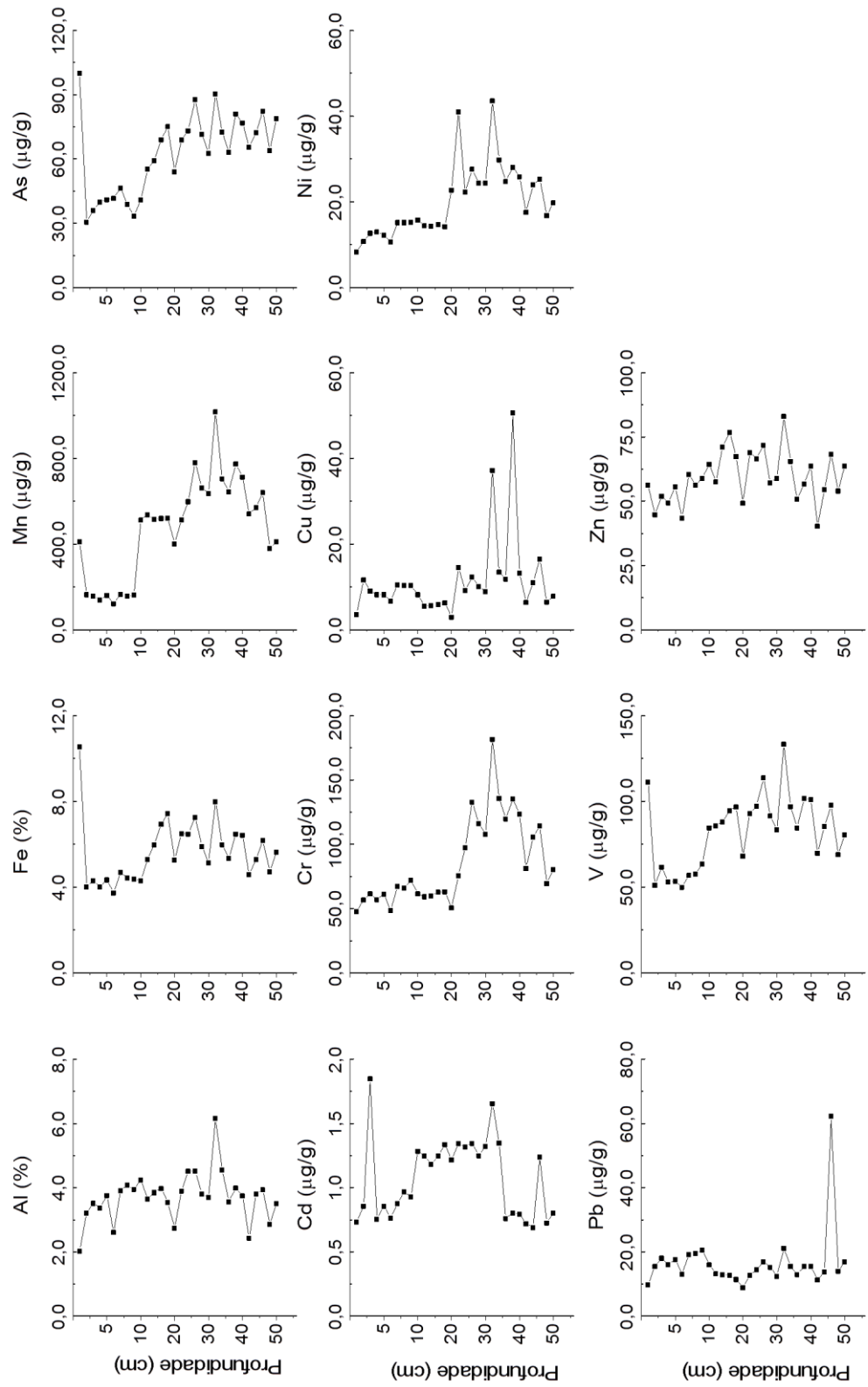


Figura 24: Distribuição vertical das concentrações dos elementos maiores (Al e Fe), metais traço (Mn, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, V e Zn) e semimetal (As) para o testemunho PM01 (Piratininga-Mirim).

No caso do Cd e Pb, outros fatores podem estar influenciando a distribuição desse elemento no sedimento do PM01. A formação de sulfetos metálicos pode ser um desses fatores, uma vez que os sedimentos do PM01 apresentaram elevado teor de COT (entre 6,7 e 11,7%), levando o sedimento a condições anóxicas, o que poderia auxiliar na redução sulfato a sulfeto com a oxidação do conteúdo orgânico, possibilitando a formação desses sulfeto metálicos (Hadas *et al.*, 2001; Machado *et al.*, 2004; Sanchez-Garcia, De Andres e Martin-Rubi, 2010; Long *et al.*, 2012). Uma vez que em sedimentos anóxicos podem conter monossulfetos de ferro, que reagem com cátions metálicos divalentes com alta afinidade por sulfetos (Di Toro *et al.*, 1990).

Em comparação aos níveis de concentração dos metais e As nos 3 testemunhos estudados, o PA05 apresentou as maiores concentrações médias para o Al, Cu, Pb e Zn, enquanto que o PM01 apresentou as maiores concentrações de As, Cd, Cr, Fe, Mn, Ni e V (Tabela 12). No testemunho da confluência (9bnorte), os teores médios de metais apresentaram valores intermediários aos demais testemunhos. O elevado teor orgânico e conteúdo argiloso pode estar associado ao aumento do acúmulo de metais para os rios Piraquê-Mirim e Piraquê-Açú, respectivamente (Du Laing *et al.*, 2002). No caso do Piraquê-Mirim, sulfetos metálicos também podem estar associados a esse incremento (Du Laing *et al.*, 2008).

Como os metais do rio Piraquê-Açú apresentaram uma forte associação com a fonte, a extensa bacia hidrográfica e elevada capacidade de transporte podem ser os principais fatores para o aporte desses metais para o sedimento deste rio. No caso do Piraquê-Mirim, esses metais podem estar associados, principalmente, a um processo de deposição associados aos oxihidróxidos de Fe e Mn, uma vez que estes apresentaram elevada associação como discutido anteriormente. Essas associações podem ser observadas nos gráficos de fator de carregamento da PCA (Figura 25).

Tabela 12: Valores mínimos, máximos, médios e desvio padrão (DP) das concentrações de metais e As nos testemunhos do Piraquê-Açú (PA05), Piraquê-Mirim (PM01) e confluência (9bnorte).

	Al	As	Cd	Cr	Cu	Fe	Mn	Pb	Ni	Zn	V
PA05	Min. 36651,76	21,32	0,68	40,25	8,24	40544,71	105,46	13,74	12,13	42,38	51,95
	Máx. 69137,25	69,63	0,92	95,32	25,28	60821,52	333,16	23,50	29,21	97,93	96,01
	Méd. 54834,51	40,78	0,75	79,65	14,31	54767,43	270,81	18,83	20,05	77,09	75,00
	DP 8066,15	8,35	0,05	10,21	3,00	3846,05	47,17	1,94	3,19	10,26	10,08
9bnorte	Min. 18407,33	34,68	0,18	45,21	3,45	20767,02	167,23	9,40	12,15	38,03	53,85
	Máx. 77394,52	87,59	1,25	134,71	47,37	82887,21	709,12	38,84	32,77	122,10	125,59
	Méd. 36225,52	53,34	0,71	80,34	12,24	49008,85	307,97	16,73	19,78	65,42	82,37
	DP 10171,75	13,06	0,28	19,21	6,96	15370,10	126,37	4,44	4,45	16,49	14,85
PM01	Min. 20340,73	30,70	0,69	47,78	2,93	37252,94	123,34	8,95	8,36	40,31	49,97
	Máx. 61683,47	100,11	1,85	181,66	50,72	105688,03	1017,47	62,27	43,67	83,05	133,44
	Méd. 37178,06	62,53	1,07	85,79	11,44	56594,15	475,28	16,57	20,20	59,64	82,60
	DP 7568,79	18,67	0,31	33,73	9,56	14572,57	234,77	9,13	8,45	9,85	20,95

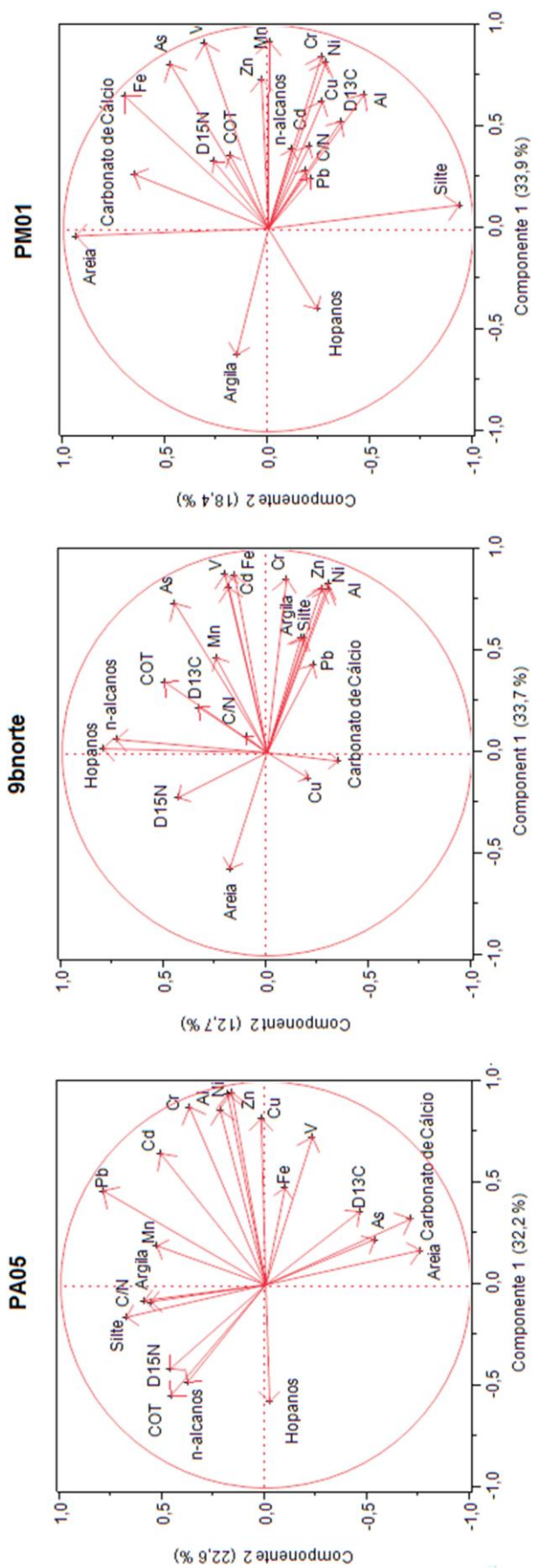


Figura 25: Plotagem do fator de carregamento para as variáveis estudadas nos sedimentos dos rios Piraguê-Açú (PA05) e Piraguê-Mirim (PM01) e confluência (9bnorte).

As análises das componentes principais foram realizadas em 3 eixos para estabelecer possíveis fatores que contribuem para a concentração dos metais, bem como apontar possíveis fontes. A Tabela 13 dispõe dos fatores de carregamento de cada variável para cada eixo.

Tabela 13: Fator de carregamento mostrando a contribuição de cada variável do sedimento para três componentes (Apenas carregamentos acima de 0,400 foram apresentados)

Variáveis	PA05			9bnorte			PM01		
	Fator			Fator			Fator		
	1	2	3	1	2	3	1	2	3
$\delta^{13}\text{C}$		-0,458					0,527		
$\delta^{15}\text{N}$		0,465			0,435				-0,414
C/N		0,562							0,788
COT	-0,544				0,499				0,410
CaCO_3		-0,709						0,657	
<i>n</i> -alcanos	-0,479				0,736				0,438
Al	0,859				0,801				0,527
V	0,727			0,807				0,940	
Cr	0,875			0,878				-0,930	
Mn		0,531		0,856			-0,623		
Fe			-0,653	0,467			0,660		
Ni	0,938			0,875			0,911		
Cu	0,817			0,831			0,847		
Zn	0,950					0,455	0,919		
As			-0,722	0,809				0,701	
Cd	0,646			0,735			0,819		
Pb		0,794		0,810			0,626		
Areia		-0,755		0,431			0,737		
Silte		0,680				0,748	0,809		
Argila			0,620			-0,742	0,404		
Hopanos	-0,576					-0,708			0,740
Variância %	32,18	22,64	16,29	33,71	12,73	11,88	33,881	18,44	11,85
Autovalores	6,75	4,75	3,42	7,08	2,67	2,49	7,11	3,87	2,49

No caso do PA05, a primeira componente (eixo x) contribuiu com 32,2% da variação total, possivelmente associado com as fontes dos elementos distribuídos, e a segunda componente (eixo y) contribuindo com 22,6% da variação, provavelmente ligado a granulometria. Já para o testemunho 9bnorte, a primeira componente (eixo x) está associada com a fonte e com a granulometria, contribuindo com 33,7% da variação total, e a segunda componente (eixo y) contribuindo com 12,7% da variação total. Enquanto que para o PM01, a primeira componente (eixo x) contribui com 33,9% da variação total, possivelmente associada com a fonte e processos de deposição, como o carreamento dos metais por oxihidróxidos de Fe/Mn e argilominerais, sendo que na segunda componente (eixo y), fatores como o carbonato e granulometria mais grossa (silte e argila) estejam contribuindo com 18,4% da variação total.

Mesmo apresentando concentrações de metais traço no nível, ou mesmo acima de outros estuários considerados poluídos (Tabela 14) (Bahena-Manjarrez, Rosales-Hoz e Carranza-Edwards, 2002; Banerjee *et al.*, 2012), o SEPAPM não apresentou uma tendência de crescimento das concentrações dos metais em direção à superfície, típico de estuários antropogênicamente enriquecidos (referencias). O local deste estudo também não apresentou qualquer relação entre as concentrações desses elementos com qualquer tipo de atividade antrópica.

Tabela 14: Concentrações mínimas e máximas de metais traço e As ($\mu\text{g/g}$) em sedimentos de diversos ambientes costeiros do mundo.

Local		As	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	V	Zn	Referência
Baixo Rio Coatzacoalcos (México)	Mín. Máx.	- -	0,3 5,07	-	5 129	5 182	0,02 79	-	25 315	(Bahena-Manjarrez, Rosales-Hoz e Carranza-Edwards, 2002) ¹
Prodelta Tagus (Portugal)	Mín. Máx.	- -	- -	57 91	20 49	24 36	40 148	-	102 379	(Mil-Homens <i>et al.</i> , 2009) ¹
Estuário São Francisco (Brasil)	Mín. Máx.	- -	- -	10 82	1 26	2 27	4 16	-	1 57	(Sabadini-Santos <i>et al.</i> , 2009) ²
Estuário Hoogly (Índia)	Mín. Máx.	- -	1,65 2,31	33,54 44,19	14,77 33,10	22,49 48,26	20,36 27,58	-	45,69 65,03	(Banerjee <i>et al.</i> , 2012) ¹
Estuário Guadiana (SW Ibéria)	Mín. Máx.	1,00 24,7	Nd 0,30	17,6 25,6	16,5 42,1	24,9 60,7	13,9 35,6	100 151	55,0 88,0	(Delgado <i>et al.</i> , 2012) ¹
Estuário Lianyungang (China)	Mín. Máx.	- -	0,83 1,55	73,66 107,00	23,17 34,60	-	32,9 73,00	-	224,06 286,00	(Zhang <i>et al.</i> , 2013) ¹
SEPAPM	Mín. Máx.	21,32 100,11	0,18 1,85	40,25 181,66	2,93 43,67	8,36 43,67	8,95 62,27	49,97 133,44	38,03 122,10	Presente estudo

¹ Estuários considerados poluídos.² Estuário considerado não poluído.

Sendo assim, para melhor diferenciar a contribuição natural/antrópica na concentração e distribuição desses metais, utilizou-se o Fator de Enriquecimento (FE). Este recurso é normalmente utilizado em diversos estudos sobre metais em sedimentos para contra balancear influências litogênicas do sedimento, como variação granulométrica e mineralógica (Qi *et al.*, 2010; Zhang *et al.*, 2013). O FE para cada metal foi calculado utilizando a formula proposta por (Ergin *et al.*, 1991):

$$\left(\frac{M}{M_{ref.}}\right)_{Amostra} / \left(\frac{M}{M_{Ref.}}\right)_{"Background"} \quad (4)$$

Em que, $(M/M_{ref.})_{amostra}$ é a razão entre o metal estudado e o metal de referência em sedimentos da amostra; enquanto que $(M/M_{ref.})_{"background"}$ é a razão entre o metal estudado e o metal de referência em sedimentos de um nível de base (“background”) natural. O Al foi utilizado com metal de referência neste estudo por ser fortemente utilizado em outros estudos para este tipo de normalização (Sutherland, 2000; Qi *et al.*, 2010; Zhang *et al.*, 2013).

Diversos autores utilizam-se das concentrações de metais em folhelhos da crosta continental como valores de “background” para este cálculo (Chatterjee *et al.*, 2007; Chatterjee *et al.*, 2009; Banerjee *et al.*, 2012). Contudo, estes valores podem sofrer variações dependendo da localização. Como o SEPAPM está localizado em uma região de extrema influência da Formação Barreiras, foram utilizados as concentrações na base do testemunho como níveis de “background” para o cálculo do FE, uma vez que datações de ^{14}C realizadas em conchas de bivalves pelo Projeto Casadinho no intervalo de profundidade 10-12cm do testemunho PA05, apresentaram uma idade de 1.091 ± 36 anos AP (antes do presente).

Para a avaliação dos FE's para os testemunhos do SEPAPM foi utilizada a classificação proposta por (Birch, 2003) (Tabela 15).

Tabela 15: Classificação do nível de enriquecimento de metais com base no fator de enriquecimento.

FE	Classificação
FE<1	Indica não enriquecimento
FE<3	Enriquecimento pequeno
FE entre 3 e 5	Enriquecimento moderado
FE entre 5 e 10	Moderadamente Severo
FE entre 10 e 25	Enriquecimento severo
FE entre 25 e 50	Enriquecimento muito severo
FE>50	Enriquecimento extremamente severo

Todavia, (Qi *et al.*, 2010) consideram valores de FE entre 0,5 e 2 como sedimentos não afetados por qualquer atividade antrópica, sendo uma variação natural. Os FE's para os três testemunhos estudados neste trabalho podem ser observados nas Figuras 26, 27, 28, sendo que todos os metais em todos os testemunhos (exceto para o Cd no 9bnorte) apresentaram uma variação do FE < 3, o que segundo (Birch, 2003) estaria na faixa de não enriquecimento a um pequeno enriquecimento. Mas se considerarmos a variação natural proposta por (Qi *et al.*, 2010), os sedimentos do SEPAPM podem não apresentam qualquer contribuição antrópica para esses metais. Mesmo o perfil de FE do Cd para testemunho da confluência (9bnorte) apresentando um elevado valor em comparação com os outros elementos e testemunhos, o enriquecimento acontece desde profundidades intermediárias do testemunho (60 cm), o que indica um enriquecimento natural do mesmo.

Em estudos prévios nos sedimentos superficiais no manguezal do SEPAPM realizados por Souza (2009), já indicavam que este ambiente não apresentava um enriquecimento de metais (Cd, Cu, Pb, Ni e Zn). Da mesma forma, os metais estudados neste trabalho também não apresentaram uma indicação da contribuição antropogênica no acúmulo desses elementos nos sedimentos do estuário dos rios Piraquê-Açú e Piraquê-Mirim. Mostrando assim, que mesmo que haja uma possível contaminação petrogênica antrópica no SEPAPM, o mesmo não se aplica aos metais, não havendo assim qualquer relação dos contaminantes petrogênicos com os metais no sedimento.

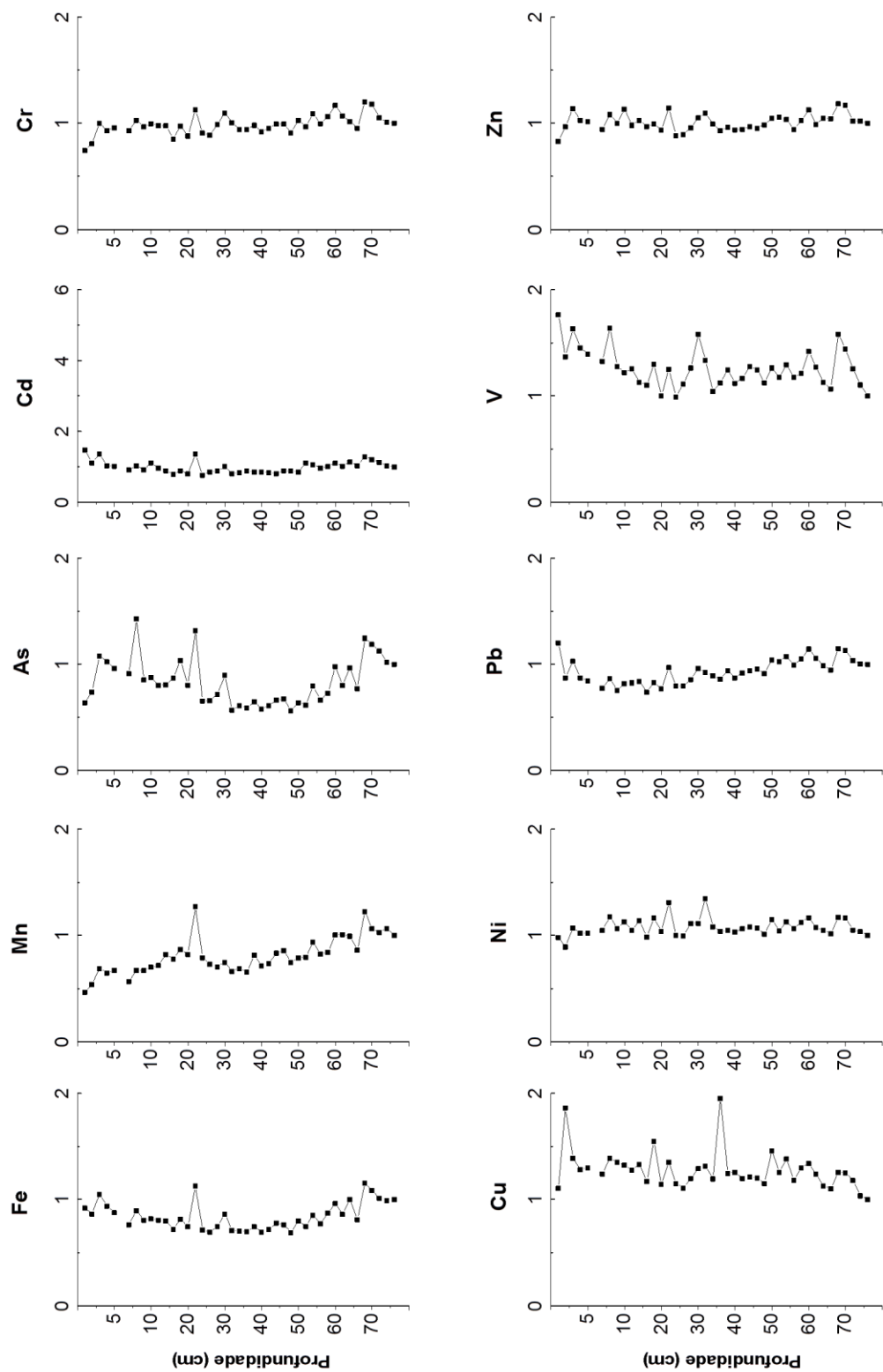


Figura 26: Fator de enriquecimento dos metais (Fe, Mn, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, V e Zn) e semimetal (As) para o testemunho PA05 (Piraquê-Açu).

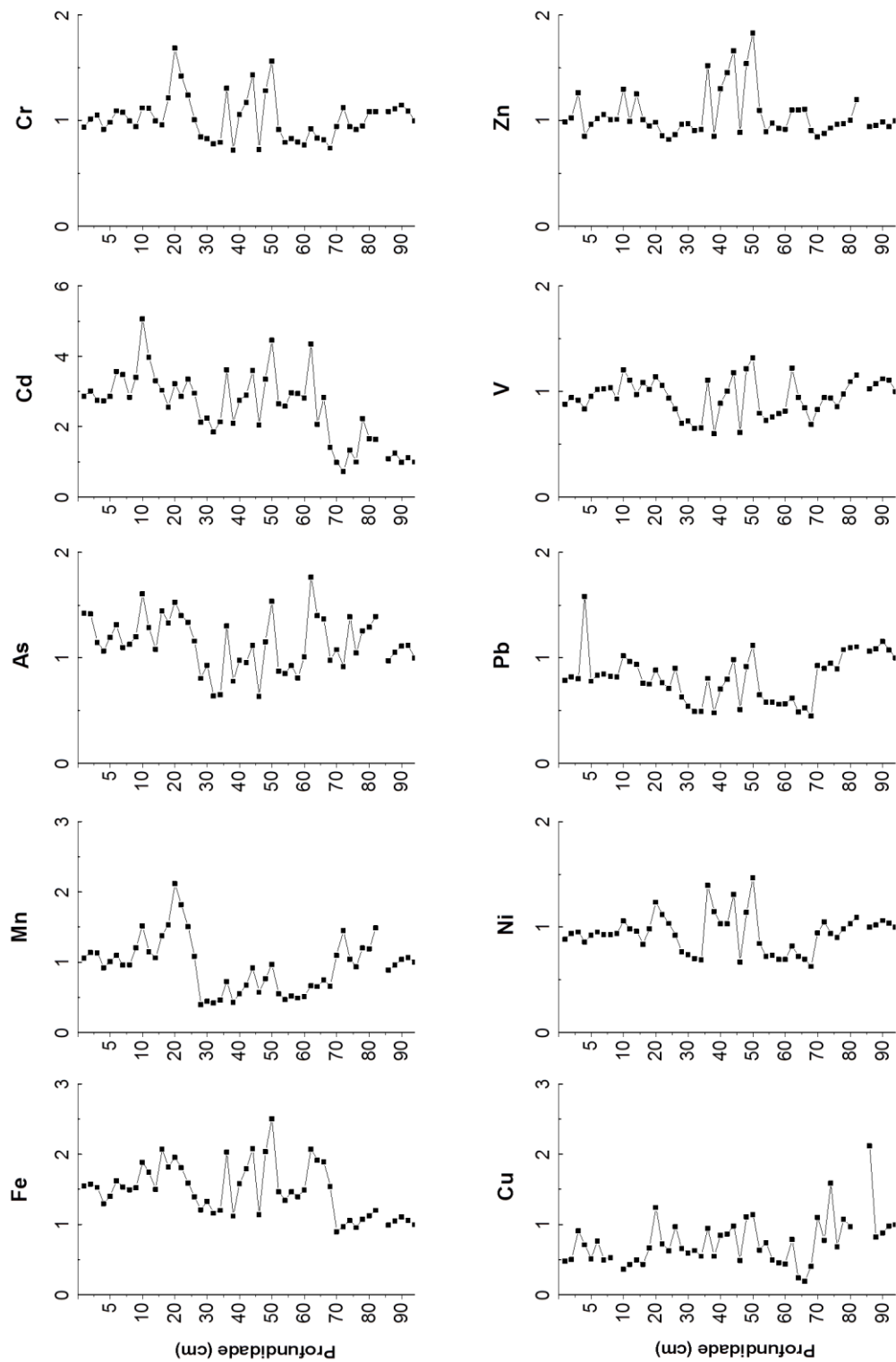


Figura 27: Fator de enriquecimento dos metais (Fe, Mn, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, V e Zn) e semimetal (As) para o testemunho 9bnorte (Confluência).

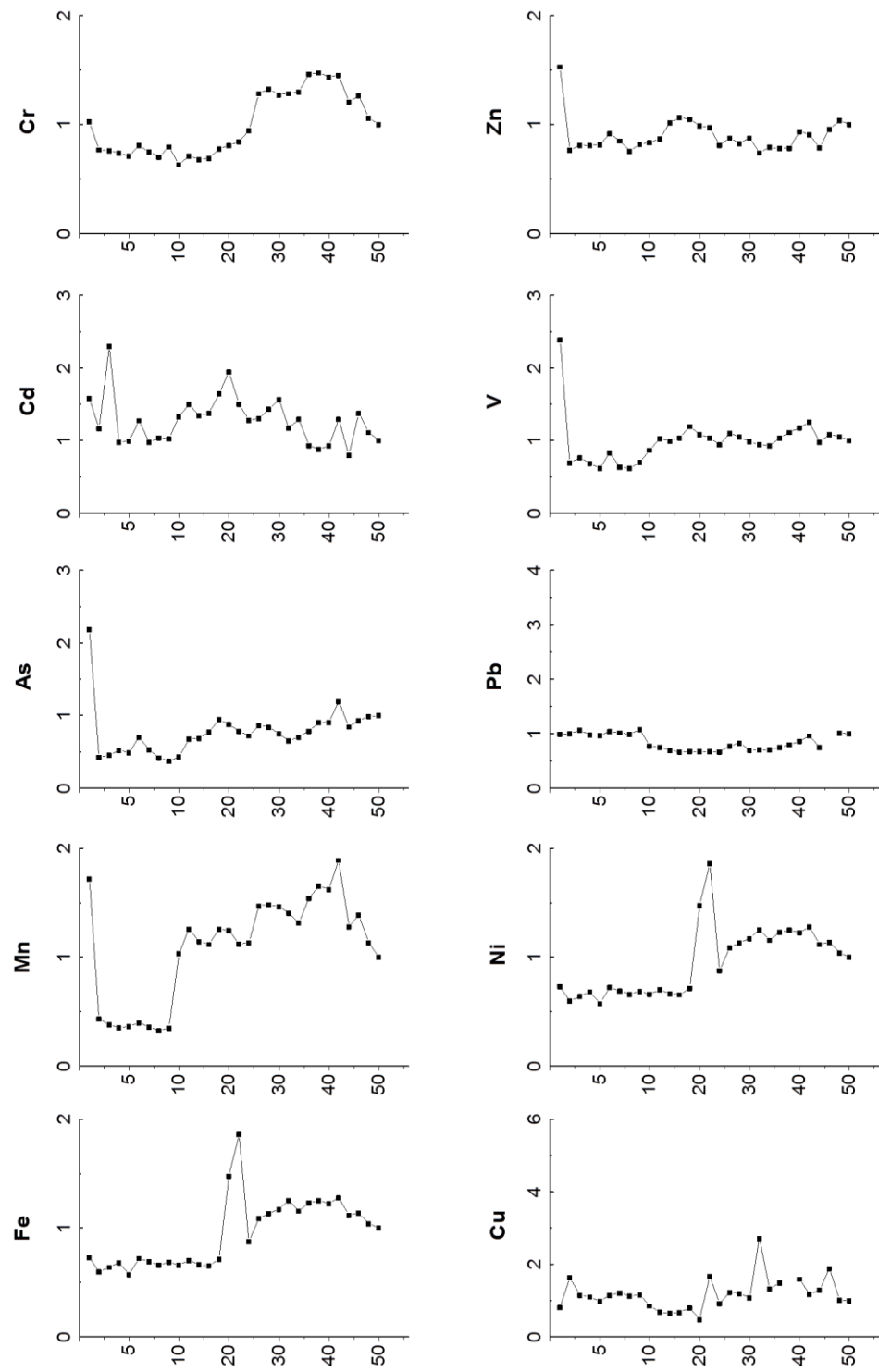


Figura 28: Fator de enriquecimento dos metais (Fe, Mn, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, V e Zn) e semimetal (As) para o testemunho PM01 (Piraquê-Mirim).

4.4. CONCLUSÕES

O SEPAPM apresentou elevados teores de material orgânico nos sedimentos associados a um elevado aporte do manguezal, com contribuições de um material dissolvido fluvial e marinho. Este último mais proeminente próximo a desembocadura do estuário. O material aportado do manguezal apresenta característica da vegetação de mangue, com elevada concentração de *n*-alcanos típicos associados a plantas superiores (nC_{27} , nC_{29} , nC_{31}).

Apesar da elevada concentração dos hidrocarbonetos, o SEPAPM não apresentou características de contaminação por compostos petrogênicos. Os sedimentos dos rios Piraquê-Açú, Piraquê-Mirim e na confluência destes apresentaram hopanóides com configuração $17\beta(H)$, $21\beta(H)$ e $17\beta(H)$, $21\alpha(H)$, possivelmente associados a ação biogênica (bactérias). Os compostos orgânicos não apresentaram qualquer relação com os metais, indicando que os compostos orgânicos (como os hidrocarbonetos) não está influenciando os níveis de metais no sedimento do SEPAPM.

No caso dos metais (Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, V e Zn) e do As, os sedimento apresentaram concentrações em níveis semelhantes a outros estuários considerados poluídos, em especial as elevadas concentrações de As. Contudo, observando os FE's calculados para os níveis de *background* do SEPAPM, todos esses metais e As nos três testemunhos apresentaram $FE < 3$ (Exceto o Cd no 9bnorte), indicando que este ecossistema não apresenta um enriquecimento para esses elementos. Há indicativos que os metais estão associados, principalmente, ao material sedimentar fino (silte e argila), bem como aos oxihidróxidos de Fe/Mn provenientes provavelmente da Formação Barreiras. Todavia, para o Cd e Pb nos sedimentos do rio Piraquê-Mirim, outros fatores podem estar associados a sua deposição, como a formação de sulfetos metálicos.

Já para o As, o mesmo é encontrado em elevadas concentrações em todos os testemunhos, mostrando que este elemento sempre apresentou um elevado aporte natural para os sedimentos da região. O As apresentou uma associação ao material carbonáticos nas regiões de elevado conteúdo carbonáticos e orgânico. Contudo, esse elemento apresentou uma forte indicação de associação com os oxihidróxidos de Fe/Mn, indicando uma maior influência

destes compostos na distribuição e deposição do As para os sedimentos do SEPAPM.

CAPÍTULO 5

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Este trabalho vem a verificar a pressão humana no estuário do Canal da Passagem e no sistema estuarino dos rios Piraquê-Açú e Piraquê-Mirim na deposição de metais e hidrocarbonetos do petróleo. De fato, o ecossistema do Canal da Passagem vem sofrendo com a contribuição de contaminantes para os sedimentos, onde algumas regiões apresentam elevados níveis de contaminação. O local de estudo apresentou maior impacto humano na deposição de metais e compostos petrogênicos próximo a desembocadura do estuário (P1), com crescente acumulação ao longo do perfil sedimentar. Isso indica que o ambiente apresenta um histórico de contaminação crônico, que teve maior aumento a partir dos anos 70. Atividades com o uso de óleo e derivados mostraram ser uma das principais contribuidoras para esse acúmulo de metais, mostrando assim que caso haja uma maior contaminação de óleo (ex. derramamento) na região, esta poderá também afetar a concentração dos metais. Nos demais testemunhos (P2 e P3), o aumento populacional e o crescente lançamento de efluentes domésticos podem estar influenciando no aumento da concentração de Cu nos sedimentos do P2 e de Zn, Cd, Cu e Pb no P3.

Contudo, contrariamente ao Canal da Passagem, o presente estudo não encontrou evidências de uma contribuição antropogênica para os metais no outro local de estudo, o Sistema Estuarino Piraquê-Açú e Piraquê-Mirim. Indo de acordo com os resultados de Souza (2009) para os sedimentos do manguezal do SEPAPM, não havendo um enriquecimento antropogênico de metais. No que se trata a um aporte petrogênico, o SEPAPM não apresentou uma indicação de contribuição antrópica.

Sendo assim, as hipóteses testadas neste trabalho apresentaram os seguintes resultados:

- a) Há diferenças nos níveis dos metais traço e hidrocarbonetos entre os estuários.

De fato, os metais apresentaram maiores concentrações no SEPAPM comparadas as encontradas no Canal da Passagem. Apesar do Canal da Passagem estar apresentando fortes indicações de contribuições antrópicas, o mesmo encontra-se em uma região de planície com depósitos quaternários, o que pode estar refletindo esse menor nível dos metais. Além disso, a distância

do principal rio (Santa Maria da Vitória) que desagua nesse estuário pode influenciar no aporte desses elementos. Para o SEPAPM, as concentrações de metais sofrem maior influência da localização do estuário, que encontra-se inserido em uma região dominada pela Formação Barreiras e estar ligado aos rios que formam esse estuário.

No caso dos hidrocarbonetos, o aporte natural desses compostos para o Canal da Passagem e SEPAPM apresentam o mesmo nível de concentração, podendo estar associado a proximidade do ecossistema manguezal ao redor de ambos estuários. No entanto, os sedimentos caracterizados neste trabalho com a presença de compostos petrogênicos, apresentaram maiores concentrações de hopanóides no testemunho P1 do Canal da passagem.

- b) O material orgânico está associada a deposição dos metais traço e hidrocarbonetos.

Os metais e hidrocarbonetos apresentaram uma maior associação com o carbono orgânico nos sedimentos do Canal da Passagem, comparados aos sedimentos do SEPAPM. No caso do Canal da Passagem, os hidrocarbonetos de petróleo estão possivelmente associados a deposição de alguns metais (Zn, Cd, Cu, Pb) no testemunho P1. No caso do P2 e P3, o material orgânico originado de efluentes domésticos pode estar associado ao enriquecimento de Cu nos sedimentos. Esse padrão não acontece no SEPAPM, indicando que outros fatores estejam influenciando a deposição dos metais (fonte, carbonato e oxihidróxidos de Fe/Mn) e hidrocarbonetos (fonte).

- c) Os estuários do Canal da Passagem e SEPAPM estão sofrendo alguma contribuição antrópica na concentração dos metais traço e hidrocarbonetos.

Para o Canal da Passagem, o testemunho P1 apresentou características de uma contribuição antrópica de metais (Zn, Cd, Cu, Pb) e hidrocarbonetos petrogênicos. Estando esta contribuição possivelmente associada a atividades que usam óleo e seus derivados, como atracagem de pequenas embarcações, além do escoamento de água pluvial contendo resíduos de pneus, combustíveis,

lubrificantes e pastilhas de freio. Para os demais testemunhos do Canal da Passagem, apenas o Cu mostrou características de associação com o aumento de efluentes domésticos. Já para o SEPAPM, o mesmo não apresentou características de um aporte antrópico na concentração de metais e hidrocarbonetos.

d) Os metais traço e hidrocarbonetos estão associadas a fontes urbanas.

Somente os sedimentos do Canal da Passagem apresentaram características de fontes antrópicas contribuindo para as concentrações de metais e hidrocarbonetos. No testemunho P1, os metais Zn, Cd, Cu, Pb e hidrocarbonetos petrogênicos possivelmente encontram-se associadas a atividades que usam óleo e seus derivados, como atracagem de pequenas embarcações, além do escoamento de água pluvial contendo resíduos de pneus, combustíveis, lubrificantes e pastilhas de freio. O outro testemunho que apresentou uma possível fonte antrópica foi o P2, onde o Cu está possivelmente associado ao lançamento de efluentes domésticos.

O SEPAPM não apresentou qualquer associação das concentrações de metais e hidrocarbonetos com possíveis fontes antrópicas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABOUL-KASSIM, T. A. T.; SIMONEIT, B. R. T. Lipid geochemistry of superficial sediments from the coastal environment of Egypt: I Aliphatic hydrocarbons—characterization and sources. **Marine Chemistry**, v. 54, p. 135– 58, 1996.

ABU-HILAL, A. H. Distribution of Trace Elements in Near Shore Surface Sediments from the Jordan Gulf of Aqaba (Red Sea). **Marine Pollution Bulletin**, v. 18, p. 190–193, 1987.

AHAD, J. M. E. et al. Sources of n-alkanes in an urbanized estuary: Insights from molecular distributions and compound-specific stable and radiocarbon isotopes. **Marine Chemistry**, v. 126, n. 1-4, p. 239-249, 2011.

ALBINO, J. Processos de sedimentação atual e morfodinâmica das praias de bicanga a Povoação, ES. Tese (Doutorado em Geociências) - **Universidade de São Paulo**, Brasil, 1999.

ANITHAMARY, I.; RAMKUMAR, T.; VENKATRAMANAN, S. Distribution and Accumulation of Metals in the Surface Sediments of Coleroon River Estuary, East Coast of India. **Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology**, v. 88, n. 3, p. 413-417, 2012.

ANP. Relatório de Sistematização de Informações para os Estados do Espírito Santo, Rio de Janeiro, São Paulo e Paraná. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/meio/guias/sismica/refere/RegiaoSudeste.pdf>>. Acesso em: 16 fev 2014.

AZEVEDO, D. A.; GONCALVES, M. L.; SILVA, D. B. Organic geochemistry of the Angra dos Reis marine sediments: Aliphatic and polycyclic aromatic hydrocarbons. **Environmental Forensics**, v. 8, n. 3, p. 245-256, 2007.

BAHENA-MANJARREZ, J. L.; ROSALES-HOZ, L.; CARRANZA-EDWARDS, A. Spatial and temporal variation of heavy metals in a tropical estuary. **Environmental Geology**, v. 42, n. 6, p. 575-582, 2002.

BANERJEE, K.; SENTHILKUMAR, B.; PURVAJA, R.; RAMESH, R. Sedimentation and trace metal distribution in selected locations of Sundarbans mangroves and Hooghly estuary, Northeast coast of India. **Environmental Geochemistry and Health**, v. 34, n. 1, p. 27-42, 2012.

BAPTISTA NETO, J. A.; SMITH, B. J.; MCALLISTER, J. J. Heavy metal concentrations in surface sediments in a nearshore environment, Jurujuba Sound, Southeast Brazil. **Environmental Pollution**, v. 109, n. 1, p. 1-9, 2000.

BARROSO, G. F. Assessing the potential for mangrove oyster aquaculture in an estuarine System of the Southeastern coast of Brazil: A geographic information system approach. Tese (doutorado) - **University of Victoria**, Canada.

BEGUM, A.; AMIN, N.; KANECO, S.; OHTA, K. Selected Elemental Composition of the Muscle Tissue of Three Species of Fish, *Tilapia nilotica*, *Cirrhina mrigala* and *Clarius batrachus*, from the Fresh Water Dhanmondi Lake in Bangladesh. **Food Chemistry**, v. 93, p. 439-443, 2005.

BEHLING, H.; DA COSTA, M. L. Mineralogy, geochemistry, and palynology of modern and late Tertiary mangrove deposits in the Barreiras Formation of Mosqueiro Island, northeastern Para state, eastern Amazonia. **Journal of South American Earth Sciences**, v. 17, n. 4, p. 285-295, 2004.

BEYREM, H.; MAHMOUDI, E.; ESSID, N.; HEDFI, A.; BOUFAHIA, F.; AÏSSA, P. Individual and combined effects of cadmium and diesel on a nematode community in a laboratory microcosm experiment. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 68, n. 3, p. 412-418, 2007.

BINNING, K.; BAIRD, D. Survey of heavy metals in the sediments of the Swartkops River Estuary, Port Elizabeth South Africa. **Water Sa**, v. 27, n. 4, p. 461-466, 2001.

BIRCH, G. F. A test of normalization methods for marine sediment, including a new post-extraction normalization (PEN) technique. **Hydrobiologia**, v. 492, n. 1-3, p. 5-13, 2003.

BOUTTON, T. W. Stable carbon isotope ratios of natural materials: ii. Atmospheric, terrestrial, marine, and freshwater environments. In Coleman, D.C., Fry, B. (Eds.), Carbon Isotopes Techniques. **Academic Press Inc.**, San Diego, p. 173-185, 1991.

BRAY, E. E.; EVANS, E. D. Distribution of n-paraffins as a clue to recognition of source beds. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 22, n. 1, p. 2-15, 1961.

BUAT-MENARD, P.; CHESSELET, R. Variable influence of the atmospheric flux on the trace metal chemistry of oceanic suspended matter. **Earth & Planetary Science Letters**, v. 42, p. 399-411, 1979

BUCKLEY, D. E.; SMITH, J. N.; WINTERS, G. V. Accumulation of contaminant metals in marine-sediments of Halifax harbor, Nova-Scotia - environmental-

factors and historical trends. **Applied Geochemistry**, v. 10, n. 2, p. 175-195, 1995.

CARREIRA, R. S.; WAGENER, A. L. R.; READMAN, J. W.; FILEMAN, T. W.; MACKO, S. A.; VEIGA, A. Changes in the sedimentary organic carbon pool of a fertilized tropical estuary, Guanabara Bay, Brazil: an elemental, isotopic and molecular marker approach. **Marine Chemistry**, v. 79, n. 3-4, 2002.

CARVALHO, C. E. V.; OVALE, A. R. C.; REZENDE, C. E.; MOLISANI, M. M.; SALOMÃO, M. S. M. B. LACERDA, L. D. Seasonal variation of particulate heavy metals in the Lower Paraíba do Sul River, RJ, Brazil. **Environmental Geology**, v. 37, n. 4, p. 297-302, 1999.

CHATTERJEE, M.; MASSOLO, S.; SARKAR, S. K.; BHATTACHARYA, A. K.; BHATTACHARYA, B. D.; SATPATHY, K. K.; SAHA, S. An assessment of trace element contamination in intertidal sediment cores of Sunderban mangrove wetland, India for evaluating sediment quality guidelines. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 150, n. 1-4, p. 307-322, 2009.

CHATTERJEE, M.; SILVA FILHO, E. V.; SARKAR, S. K.; SELLA, S. M.; BHATTACHARYA, A.; SATPATHY, K. K.; PRASAD, M. V. R.; CHAKRABORTY, S.; BHATTACHARYA, B. D. Distribution and possible source of trace elements in the sediment cores of a tropical macrotidal estuary and their ecotoxicological significance. **Environment International**, v. 33, n. 3, 2007.

CHOUDHARY, P.; ROUTH, J.; CHAKRAPANI, G. J. A 100-year record of changes in organic matter characteristics and productivity in Lake Bhimtal in the Kumaon Himalaya, NW India. **Journal of Paleolimnology**, v. 49, n. 2, p. 129-143, 2013.

CONAMA. Estabelece as diretrizes gerais e os procedimentos referenciais para o gerenciamento do material a ser dragado em águas sob jurisdição nacional." - Data da legislação: 01/11/2012 - Publicação DOU, de 08/11/2012, Seção 1, pág. 66.

CONTI, R. C.; NALESSO, R. C. Status of the population structure of the mangrove crab *Ucides cordatus* (Decapoda: Ocypodidae) on the Piraquê-açu River estuary, Espírito Santo, Brazil. **Brazilian Journal of Oceanography**, v. 58, n. 2, p. 81-92, 2010.

D'AGOSTINI, D. P. Fácies sedimentares associadas ao sistema estuarino da Baía de Vitória (ES). Monografia (Graduação em Oceanografia) - **Universidade Federal do Espírito Santo**, Vitória, 2005.

DE JESUS, H. C.; COSTA, E. A.; MENDONÇA, A. S. F.; ZANDONADE, E. Distribution and abundance of heavy metals in sediments from Vitoria Island estuarine system. **Quimica Nova**, v. 27, n. 3, p. 378-386, 2004.

DE PAULA, A. Os estados da Mata Atlântica. in: CAMPANILI, M.; PROCHNOW, M. (ed.). Mata Atlântica. Uma rede pla floresta. Brasília, RMA, p. 114-128, 2006.

DELGADO, J.; BOSKI, T.; NIETO, J. M.; PEREIRA, L.; MOURA, D.; GOMES, A.; SOUZA, C.; GARCÍA-TENORIO, R. Sea-level rise and anthropogenic activities recorded in the late Pleistocene/Holocene sedimentary infill of the Guadiana Estuary (SW Iberia). **Quaternary Science Reviews**, v. 33, p. 121-141, 2012.

DI LEONARDO, R.; CUNDY, A. B.; BELLANCA, A.; MAZZOLA, A.; VIZZINI, S. Biogeochemical evaluation of historical sediment contamination in the Gulf of Palermo (NW Sicily): Analysis of pseudo-trace elements and stable isotope signals. **Journal of Marine Systems**, v. 94, p. 185-196, 2012.

DI TORO, D. M.; MAHONY, J. H.; HANSEN, D. J.; SCOTT, K. J.; HICKS, M. B.; MAYR, S. M.; REDMOND, M. Toxicity of cadmium in sediments: the role of acid volatile sulfides. **Environmental Toxicology and Chemistry**, v. 9, p. 1487-1502, 1990.

DU LAING, G.; BOGAERT, N.; TACK, F. M. G.; VERLOO, M. G.; HENDRICKX, F. Heavy metal contents (Cd, Cu, Zn) in spiders (*Pirata piraticus*) living in intertidal sediments of the river Scheldt estuary (Belgium) as affected by substrate characteristics. **Science of the Total Environment**, v. 289, p. 71-81, 2002.

DU LAING, G.; DE MEYER, B.; MEERS, E.; LESAGE, E.; MOORTELE, A. V.; TACK, F. M. G.; VERLOO, M. G. Metal accumulation in intertidal marshes: Role of sulphide precipitation. **Wetlands**, v. 28, n. 3, p. 735-746, 2008.

ECHEVESTE, P.; AGUSTI, S.; TOVAR-SANCHEZ, A. Toxic thresholds of cadmium and lead to oceanic phytoplankton: Cell size and ocean basin-dependent effects. **Environmental Toxicology and Chemistry**, v. 31, n. 8, p. 1887-1894, 2012.

EGLINTON, T. I.; EGLINTON, G. Molecular proxies for paleoclimatology. **Earth and Planetary Science Letters**, v. 275, n. 1-2, p. 1-16, 2008.

EGLINTON G.; HAMILTON, R. J. Leaf epicuticular waxes. **Science**, v. 156, n. 3780, p. 1322-1335, 9 jun.1967.

ERGIN, M.; SAYDAM, C.; BASTÜRK, Ö.; ERDEM, E.; YÖRÜK, R. Heavy-metal concentrations in surface sediments from the 2 coastal inlets (Golden Horn estuary and Izmit Bay) of the northeastern sea of Marmara. **Chemical Geology**, v. 91, n. 3, 1991.

FARIAS, C. O.; HAMACHER, C.; WAGENER, A. L. R.; SCOFIELD, A. L. Origin and degradation of hydrocarbons in mangrove sediments (Rio de Janeiro, Brazil) contaminated by an oil spill. **Organic Geochemistry**, v. 39, n. 3, p. 289-307, 2008.

FILGUEIRAS, A. V.; LAVILLA, I.; BENDICHO, C. Evaluation of distribution, mobility and binding behaviour of heavy metals in surficial sediments of Louro River (Galicia, Spain) using chemometric analysis: a case study. **Science of the Total Environment**, v. 330, n. 1-3, p. 115-129, 2004.

FOGEL, M. L.; WOOLER, M. J.; CHEESEMAN, J.; SMALLWOOD, B. J.; ROBERTS, Q.; ROMERO, I.; MEYERS, M. J. Unusually negative nitrogen isotopic compositions ($\delta N-15$) of mangroves and lichens in an oligotrophic, microbially-influenced ecosystem. **Biogeosciences**, v. 5, n. 6, p. 1693-1704, 2008.

FRY, B.; GACE, A.; MCCLELLAND, J. W. Chemical indicators of anthropogenic nitrogen loading in four pacific estuaries. **Pacific Science**, v. 57, n. 1, p. 77-101, 2003.

GAJGHATE, D. G.; BHANARKAR, A. D. Characterisation of particulate matter for toxic metals in ambient air of Kochi City, India. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 102, n. 1-3, 2005.

GAO, J.; WANG, Y.; PAN, S.; ZHANG, R.; LI, J.; BAI, F. Spatial distributions of organic carbon and nitrogen and their isotopic compositions in sediments of the Changjiang Estuary and its adjacent sea area. **Journal of Geographical Sciences**, v. 18, n. 1, p. 46-58, 2008.

GAO, X.; YANG, Y.; WANG, C. Geochemistry of organic carbon and nitrogen in surface sediments of coastal Bohai Bay inferred from their ratios and stable isotopic signatures. **Marine Pollution Bulletin**, v. 64, n. 6, p. 1148-1155, 2012.

GOÑI, M. A.; TEIXEIRA, M. J.; PERKEY, D. W. Sources and distribution of organic matter in a river-dominated estuary (Winyah Bay, SC, USA). **Estuarine, Coastal and Shelf Science**, v. 57, p. 1023-1048, 2003.

GRANT, A.; MIDDLETON, R. An assessment of metal contamination of sediments in the humber estuary, UK. **Estuarine Coastal and Shelf Science**, v. 31, n. 1, p. 71-85, 1990.

GRECO, L. S. L.; SÁNCHEZ, M. V.; NICOLOSO, G. L.; MEDESANI, D. A.; RODRÍGUEZ, E. M. Toxicity of cadmium and copper on larval and juvenile stages of the estuarine crab *Chasmagnathus granulata* (Brachyura, Grapsidae). **Archives of Environmental Contamination and Toxicology**, v. 41, n. 3, p. 333-338, 2001.

GRILO, C. F.; NETO, R. R.; VICENTE, M. A.; CASTRO, E. V. R.; FIGUEIRA, R. C. L.; CARREIRA, R. S. Evaluation of the influence of urbanization processes using mangrove and fecal markers in recent organic matter in a tropical tidal flat estuary. **Applied Geochemistry**, v. 38, p. 82-91, Nov 2013.

GROUSSET, F. E.; JOUANNEAU, J. M.; CASTAING, P.; LAVAUX, G.; LATOUCHE, C. A 70 year record of contamination from industrial activity along the Garonne River and its tributaries (SW France). **Estuarine Coastal and Shelf Science**, v. 48, n. 3, p. 401-414, 1999.

GUIMARAES, M. B. Modelo matemático hidrodinâmica unidimensional para o canal de interligação entre as Baías de Vitória e Espírito Santo. 130p. Dissertação (Mestrado de Engenharia Ambiental) – **Universidade Federal do Espírito Santo**, Vitória, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental, 1995.

HADAS, O.; PINKAS, R.; MALINSKY-RUSHANSKY, N.; MARKEL, D.; LAZAR, B. Sulfate reduction in Lake Agmon, Israel. **Science of the Total Environment**, v. 266, n. 1-3, p. 203-209, 2001.

HATJE, V. Particulate trace metal and major element distributions over consecutive tidal cycles in Port Jackson Estuary, Australia. **Environmental Geology**, v. 44, p. 231-239, Nov 26 2003.

HU, L.; GUO, Z.; FENG, J.; YANG, Z.; FANG, M. Distributions and sources of bulk organic matter and aliphatic hydrocarbons in surface sediments of the Bohai Sea, China. **Marine Chemistry**, v. 113, n. 3-4, p. 197-211, 2009.

HUETTEL, M.; RØY, H.; PRECHT, E.; EHRENHAUSS, S. Hydrodynamical impact on biogeochemical processes in aquatic sediments. **Hydrobiologia**, v. 494, n. 1-3, p. 231-236, 2003.

IBBOTSON, J.; IBHADON, A. O. Origin and analysis of aliphatic and cyclic hydrocarbons in northeast United Kingdom coastal marine sediments. **Marine Pollution Bulletin**, v. 60, p. 1136-1141, 2010.

IBGE, Estados: Espírito Santo. Disponível em: <<http://www.ibge.gov.br/estadosat/perfil.php?lang=&sigla=es>>. Acesso em: 20 de fev. de 2014.

IEMA – Instituto estadual de meio ambiente e recursos hídricos (2010). Gerência de recursos Hídricos. Disponível em: <http://www.meioambiente.es.gov.br/download/banner_riacho.pdf> Acesso em: 20 de fev. de 2014.

IJSN. Censo 2010. Disponível em: <<http://www.ijsn.es.gov.br/Estatisticas/Censo2010/>>. Acesso em: 20 de Fev. de 2014.

JONES, B.; TURKI, A. Distribution and speciation of heavy metals in surficial sediments from the Tees Estuary, north-east England. **Marine Pollution Bulletin**, v. 34, n. 10, p. 768-779, 1997.

JÚNIOR, P. V.; BASTOS, A. C.; QUARESMA, V. S. Morfologia e distribuição sedimentar em um sistema estuarino tropical: Baía de Vitória, ES. *Revista Brasileira de Geofísica*, v. 27, n. 4, p. 609-624, 2009.

KARAGEORGIS, A. P.; KATSANEVAKIS, S.; KABERI, H. Use of Enrichment Factors for the Assessment of Heavy Metal Contamination in the Sediments of Koumoundourou Lake, Greece. **Water Air and Soil Pollution**, v. 204, n. 1-4, p. 243-258, 2009.

KOSTASCHUK, R.; CHEN, Z.; SAITO, Y.; WANG, Z. Sedimentation rates and heavy metals in a macrotidal salt marsh: Bay of Fundy, Canada. **Environmental Geology**, v. 55, n. 6, p. 1291-1298, 2008.

LAGE, A. M. C. Origem da matéria orgânica em uma sucessão deposicional na área de sedimento maior conteúdo orgânico no estuário do Piraquê-Açu (Aracruz, ES). Dissertação (mestrado em oceanografia ambiental) - **Universidade Federal do Espírito Santo**, 2011.

LAMB, A. L.; WILSON, G. P.; LENG, M. J. A review of coastal palaeoclimate and relative sea-level reconstructions using delta C-13 and C/N ratios in organic material. **Earth-Science Reviews**, v. 75, n. 1-4, p. 29-57, 2006.

LEE, S. V.; CUNDY, A. B. Heavy metal contamination and mixing processes in sediments from the Humber Estuary, Eastern England. **Estuarine Coastal and Shelf Science**, v. 53, n. 5, p. 619-636, 2001.

LI, Y.; XIONG, Y.; YANG, W.; XIE, Y.; LI, S.; SUN, Y. Compound-specific stable carbon isotopic composition of petroleum hydrocarbons as a tool for tracing the source of oil spills. **Marine Pollution Bulletin**, v. 58, n. 1, p. 114-117, 2009.

LIEBEZEIT, G.; WOESTMANN, R. n-Alkanes as Indicators of Natural and Anthropogenic Organic Matter Sources in the Siak River and its Estuary, E Sumatra, Indonesia. **Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology**, v. 83, n. 3, p. 403-409, 2009.

LIN, C.; HE, M.; ZHOU, Y.; GUO, W.; YANG, Z. Distribution and contamination assessment of heavy metals in sediment of the second Songhua river, China. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 137, p. 329-342, 2008.

LIN, S.; HSIEH, I. J.; HUANG, K. M.; WANG, C. H. Influence of the Yangtze River and grain size on the spatial variations of heavy metals and organic carbon in the East China Sea continental shelf sediments. **Chemical Geology**, v. 182, n. 2-4, 2002.

LIU, E.; SHEN, J.; YANG, L.; ZHANG, E.; MENG, X.; WANG, J. Assessment of heavy metal contamination in the sediments of Nansihu Lake Catchment, China. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 161, n. 1-4, p. 217-227, 2010.

LIU, K. K.; SU, M. J.; HSUEH, C. R.; GONG, G. C. The nitrogen isotopic composition of nitrate in the Kuroshio Water northeast of Taiwan: Evidence for nitrogen fixation as a source of isotopically light nitrate. **Marine Chemistry**, v. 54, n. 3-4, p. 273-292, 1996.

LIU, M.; HOU, L. J.; XU, S. Y.; OU, D. N.; YANG, Y.; YU, J.; WANG, Q. Organic carbon and nitrogen stable isotopes in the intertidal sediments from the Yangtze Estuary, China. **Marine Pollution Bulletin**, v. 52, n. 12, p. 1625-1633, 2006.

LIU, M.; XU, S.; YANG, Y.; HOU, L.; OU, D.; CHENG, S.; HOFMANN, T. Persistent organic pollutants (POPs) in the Yangtze Estuary: Distribution, accumulation e effects. **Geological Research Abstracts**, v. 8, p. 1607-7962, 2006.

LONDE, V.; SALLES, D. M.; LEITE, M. G. P.; ANTONINI, Y. Structure of the mangrove vegetation associated to flood gradient in the north coastal Espírito Santo, Brazil. **Revista Arvore**, v. 37, n. 4, p. 629-637, 2013.

LONG, Y. Z.; DAI, T. G.; CHI, G. X.; YANG, L. Assessment of heavy metals in sediment cores from Xiangjiang River, Chang-Zhu-Tan region, Hunan Province, China. **Journal of Central South University**, v. 19, n. 9, p. 2634-2642, 2012.

LU, H.; CHEN, T. C.; GRICE, K.; GREENWOOD, P.; PENG, P.; SHENG, G. Distribution and significance of novel low molecular weight sterenes in an immature evaporitic sediment from the Jinxian Sag, North China. **Organic Geochemistry**, v. 40, p. 902-911, 2009.

MACHADO, W.; CARVALHO, M. F.; SANTELLI, R. E.; MADDOCK, J. E. Reactive sulfides relationship with metals in sediments from an eutrophicated estuary in Southeast Brazil. **Marine Pollution Bulletin**, v. 49, n. 1-2, p. 89-92, 2004.

MAIOLI, O. L. G.; RODRIGUES, K. C.; KNOPERS, B. A.; AZEVEDO, D. A. Pollution source evaluation using petroleum and aliphatic hydrocarbons in surface sediments from two Brazilian estuarine systems. **Organic Geochemistry**, v. 41, n. 9, p. 966-970, 2010.

MAKSYMOWSKA, D.; RICHARD, P.; PIEKAREK-JANKOWSKA, H.; RIERA, P. Chemical and isotopic composition of the organic matter sources in the Gulf of Gdansk (Southern Baltic Sea). **Estuarine Coastal and Shelf Science**, v. 51, n. 5, p. 585-598, 2000.

MARCHAND, C.; LALLIER, V. E.; BALTZER, F.; ALBERIC, P.; COSTA, D.; BAILLIF, P. Heavy metals distribution in mangrove sediments along the mobile coastline of French Guiana. **Marine Chemistry**, v. 98, p. 1-7, 2006.

MARTIN, L.; SUGUIO, K.; FLEXOR, J. M.; ARCHANJO, J. D. Coastal quaternary formations of the southern part of the state of Espírito Santo (Brazil). **Anais da Academia Brasileira de Ciência**, v. 68, n. 3, p. 389-404, 1996.

MAYA, M. V.; KARAPURKAR, S. G.; NAIK, H.; ROY, R.; SHENOY, D. M.; NAQVI, S. W. A. Intra-annual variability of carbon and nitrogen stable isotopes in suspended organic matter in waters of the western continental shelf of India. **Biogeosciences**, v. 8, n. 11, p. 3441-3456, 2011.

MEDEIROS, P. M.; BÍCEGO, M. C.; CASTELÃO, R. M.; ROSSO, C. D.; FILLMANN, G.; ZAMBONI, A. J. Natural and anthropogenic hydrocarbon input to sediments of Patos Lagoon Estuary, Brazil. **Environment International**, v. 31, p. 77-87, 2005.

MEYERS, P. A. Applications of organic geochemistry to paleolimnological reconstructions: a summary of examples from the Laurentian Great Lakes. **Organic Geochemistry**, v. 34, n. 2, p. 261-289, 2003.

MEYERS, P. A. Organic geochemical proxies of paleoceanographic, paleolimnologic, and paleoclimatic processes. **Organic Geochemistry**, v. 27, n. 5-6, p. 213-250, 1997.

MIL-HOMENS, M.; BRANCO, V.; VALE, C.; BOER, W.; ALT-EPPING, U.; ABRANTES, F.; VICENTE, M. Sedimentary record of anthropogenic metal inputs in the Tagus prodelta (Portugal). **Continental Shelf Research**, v. 29, n. 2, p. 381-392, Feb 15 2009.

MIRLEAN, N.; BAISCH, P. R. M.; TRAVASSOS, M. P.; NASSAR, C. Calcareous algae bioclast contribution to sediment enrichment by arsenic on the Brazilian subtropical coast. **Geo-Marine Letters**, v. 31, n. 1, p. 65-73, 2011.

MONTEIRO, F. F.; CORDEIRO, R. C.; SANTELLI, R. E.; MACHADO, W.; EVANGELISTA, H.; VILLAR, L. S.; VIANA, L. C. A.; BIDONE, E. D. Sedimentary geochemical record of historical anthropogenic activities affecting Guanabara Bay (Brazil) environmental quality. **Environmental Earth Sciences**, v. 65, n. 6, p. 1661-1669, 2012.

NASCIMENTO, T. F.; CHACALTANA, J. T. A.; PICCOLI, F. P. Análise da influência do alargamento de um estreitamento na hidrodinâmica do Canal da Passagem, Vitória-ES, através de Modelagem Numérica. **Revista Brasileira de Recursos Hídricos**, v. 18, n.3, p.31-39, 2013.

NAKATSUKA, T.; HANDA, N.; HARADA, N.; SUGIMOTO, T.; IMAIZUMI, S. Origin and decomposition of sinking particulate organic matter in the deep water column inferred from the vertical distributions of its delta N-15, delta C-13 and delta C-14. **Deep-Sea Research Part I-Oceanographic Research Papers**, v. 44, n. 12, p. 1957-1979, 1997.

OGRINC, N.; FONTOLAN, G.; FAGANELI, J.; COVELLI, S. Carbon and nitrogen isotope compositions of organic matter in coastal marine sediments (the Gulf of Trieste, N Adriatic Sea): indicators of sources and preservation. **Marine Chemistry**, v. 95, n. 3-4, p. 163-181, 2005.

OWENS, N. J. P. Natural variation in ^{15}N in the marine environment. **Marine Biology**, v. 24, p. 389-451, 1987.

PETERS, K. E.; WALTERS, C. C.; MOLDOWAN, J. M. The Biomarker Guide: Biomarkers and Isotopes in the Environment and Human History, 2ª ed., v. 1, **Cambridge**, New York, 2005.

PETERS, K. E.; SWEENEY, R. E.; KAPLAN, J. R. Correlation of carbon and nitrogen stable isotopes ratios in sediment organic matter. **Limnology and Oceanography**, v. 23, p. 598-604, 1978.

PREFEITURA MUNICIPAL DE VITÓRIA - PMV/SEDEC – Prefeitura Municipal de Vitória/Secretaria de Desenvolvimento da Cidade. Seção de Evolução Urbana. Disponível em : <http://legado.vitoria.es.gov.br/regionais/geral/historia_bairros.asp>. Acesso em 12 de maio 2013.

PRAHL, F. G.; BENNETT, J. T.; CARPENTER, R. The early diagenesis of aliphatic hydrocarbons and organic matter in sedimentary particulates from Dabob Bay, Washington. **Geochimica et Cosmochimica Acta** v. 44, p. 1967–1976, 1980.

QI, S.; LEIPE, T.; RUECKERT, P.; DI, Z.; HARFF, J. Geochemical sources, deposition and enrichment of heavy metals in short sediment cores from the Pearl River Estuary, Southern China. **Journal of Marine Systems**, v. 82, p. S28-S42, 2010.

RASHID, M. A. Geochemistry of Marine humic compounds. **Springer-Verlag**, New York, 1985.

READMAN, J. W.; FILLMANN, G.; TOLOSA, I.; BARTOCCI, J.; VILLENEUVE, J. -P.; CATINNI, C.; MEE, L. D. Petroleum and PAH contamination of the Black Sea. **Marine Pollution Bulletin**, v. 44, n. 1, p. 48-62, 2002.

RIERA, P.; STAL, L. J.; NIEUWENHUIZE, J.; RICHARD, P.; BLANCHARD, G.; GENTIL, F. Determination of food sources for benthic invertebrates in a salt marsh (Aiguillon Bay, France) by carbon and nitrogen stable isotopes: importance of locally produced sources. **Marine Ecology Progress Series**, v. 187, p. 301-307, 1999.

RODRIGUES, M. B. F.; CRUZ, D. S. Políticas públicas e gestão urbana: o caso da região metropolitana da Grande Vitória no estado do Espírito Santo. **Dimensões**, v. 27, p. 23-39, 2011.

ROSALES-HOZ, L.; CUNDY, A. B.; BAHENA-MANJARREZ, J. L. Heavy metals in sediment cores from a tropical estuary affected by anthropogenic discharges: Coatzacoalcos estuary, Mexico. **Estuarine Coastal and Shelf Science**, v. 58, n. 1, p. 117-126, 2003.

RUMOLO, P.; BARRA, M.; GHERARDI, S.; MARSELLA, E.; SPROVIERI, M. Stable isotopes and C/N ratios in marine sediments as a tool for discriminating anthropogenic impact. **Journal of Environmental Monitoring**, v. 13, n. 12, p. 3399-3408, 2011.

SABADINI-SANTOS, E.; KNOPPERS, B. A.; PADUA OLIVEIRA, E.; LEIPE, T.; SANTELLI, R. E. Regional geochemical baselines for sedimentary metals of the tropical Sao Francisco estuary, NE-Brazil. **Marine Pollution Bulletin**, v. 58, n. 4, p. 601-606, 2009.

SADIQ, M. Arsenic chemistry in soils: An overview of thermodynamic predictions and field observations. **Water Air and Soil Pollution**, v. 93, n. 1-4, p. 117-136, 1997.

SANCHEZ-GARCIA, L.; DE ANDRES, J. R.; MARTIN-RUBI, J. A. Geochemical signature in off-shore sediments from the Gulf of Cadiz inner shelf Sources and spatial variability of major and trace elements. **Journal of Marine Systems**, v. 80, n. 3-4, p. 191-202, 2010.

SANTOS, L. A. S. Variação espaço-temporal dos parâmetros da qualidade de água no Canal da Passagem (Vitória-ES). Monografia (Graduação em Oceanografia), 2011.

SCARLETT, A.; GALLOWAY, T. S.; ROWLAND, S. J. Chronic toxicity of unresolved complex mixtures (UCM) of hydrocarbons in marine sediments. **Journal of Soils and Sediments**, v. 7, n. 4, p. 200-206, 2007.

SEIFERT, W. K.; MOLDOWAN, J. M. The effect of thermal stress on source-rock quality as measured by hopane stereochemistry. **Physics and Chemistry of the Earth**, v. 12, n. 0, p. 229-237, 1980.

SELVAM, A. P.; PRIYA, S. L.; BANERJEE, K.; HARIHARAN, G.; PURVAJA, R.; RAMESH, R. Heavy metal assessment using geochemical and statistical tools in

the surface sediments of Vembanad Lake, Southwest Coast of India. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 184, n. 10, p. 5899-5915, 2012.

SHAW, T. J.; GIESKES, J. M.; JAHNKE, R. A. Early diagenesis in differing depositional-environments - The response of transition-metals in pore water. **Geochimica Et Cosmochimica Acta**, v. 54, n. 5, p. 1233-1246, 1990.

SILVA, A. E.; QUARESMA, V. S.; BASTOS, A. C. Sedimentological sectorization of an estuarine system in a regressive coast, southeast Brazil. **Journal of Sedimentary Research**, v. 83, p. 994-1003, 2013.

SILVA, T. R.; LOPES, S. R. P.; SPÖRL, G.; KNOPPERS, B. A.; AZEVEDO, D. A. Evaluation of anthropogenic inputs of hydrocarbons in sediment cores from a tropical Brazilian estuarine system. **Microchemical Journal**, v. 109, p. 178-188, 2013.

SIQUEIRA, M. P. S. A questão e a dinâmica econômica do Espírito Santo - 1950/1990. **Revista de História e Estudos Culturais**, v. 6, n. 4, p. 1-16, 2009.

SMALLWOOD, B. J.; WOOLER, M. J.; JACOBSON, M. E.; FOGEL, M. L. Isotopic and molecular distributions of biochemicals from fresh and buried *Rhizophora* mangrove leaves. **Geochemical Transactions**, v. 4, p. 38-46, 2003.

SOUZA, M. J. B. Avaliação de metais-traço no sedimento do sistema estuarino dos rios Piraquê-Açu e Piraquê-Mirim (Aracruz - ES). Dissertação (Mestrado em química) - **Universidade Federal do Espírito Santo**, 2009.

SUTHERLAND, R. A. Bed sediment-associated trace metals in an urban stream, Oahu, Hawaii. **Environmental Geology**, v. 39, n. 6, p. 611-627, 2000.

SZEFER, P.; KUSAK, A.; SZEFER, K.; JANKOWSKA, H.; WOLOWICZ, M.; ANIS, A. A. Distribution of selected metals in sediment cores of Puck Bay, Baltic Sea. **Marine Pollution Bulletin**, v. 30, n. 9, p. 615-618, 1995.

TALBOT, M. R. Nitrogen isotopes in palaeolimnology. Tracking environmental change using lake sediments. v. 2. in: LAST, W. M.; SMOL, J. P. (Ed.), **Physical and geochemical methods**, Kluwer Academic Press, Dordrecht, p. 401-439, 2001.

TAO, Y.; YUAN, Z.; XIAONA, H.; WEI, M. Distribution and bioaccumulation of heavy metals in aquatic organisms of different trophic levels and potential health

risk assessment from Taihu lake, China. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 81, p. 55-64, 2012.

THOMPSON, S.; EGLINTON, G. The fractionation of a Recent sediment for organic geochemical analysis. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 42, n. 2, p. 199-207, 1978.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY - USEPA. Soil Screening Guidance: Technical Background Document. Washington, **Office of Solid Waste and Emergency Response**. p.168, 1996.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY - USEPA. Microwave Assisted Acid Digestion of Sediments, Sludges, soils and Oils. (**Technical Resource Document, EPA SW-846/3052**). Disponível em: <<http://www.epa.gov/epaoswer/hazwaste/test/pdfs/3052.pdf>>. Acesso em 12 maio de 2013.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY - USEPA. Microwave Assisted Acid Digestion of Sediments, Sludges, soils and Oils. (**Technical Resource Document, EPA SW-846/3052**). Disponível em: <<http://www.epa.gov/osw/hazard/testmethods/sw846/pdfs/3051a.pdf>>. Acesso em 14 out. de 2013.

WADA, E.; HATTORI, A. Nitrogen in the Sea: Forms, Abundances and Rate Processes. **CRC Press**, Boca Raton. p.208, 1991.

WANG, F.; HUANG, X. Bioavailability of Marine Sediment-Bound Heavy Metal to Benthic Invertebrates: A Review. **Shengtaixue Zazhi**, v.31, n.1, p.207-214, 2012.

WEDEPOHL, K. H. The Composition of the Continental Crust. **Geochemica et Cosmochimica Acta** 59(7):1217-1232, 1995.

WINKELS, H. J.; VINK, J. P. M.; BEURSKENS, J. E. M.; KROONENBERG, S. B. Distribution and geochronology of priority pollutants in a large sedimentation area, river Rhine, the Netherlands. **Applied Geochemistry**, n. 2, p. 95-101, 1993.

YUNKER, M. B.; MACDONALD, R. W. Alkane and PAH depositional history, sources and fluxes in sediments from the Fraser River Basin and Strait of Georgia, Canada. **Organic Geochemistry**, v. 34, n. 10, p. 1429-1454, 2003.

ZHANG, L.; ZHANG, J.; GONG, M. Size distributions of hydrocarbons in suspended particles from the Yellow River. **Applied Geochemistry**, v. 24, n. 7, p. 1168-1174, 2009.

ZHANG, R.; ZHANG, F.; DING, Y.; GAO, J.; CHEN, J.; ZHOU, L. Historical trends in the anthropogenic heavy metal levels in the tidal flat sediments of Lianyungang, China. **Journal of Environmental Sciences-China**, v. 25, n. 7, p. 1458-1468, 2013.

ZOURARAH, B.; MAANAN, M.; ROBIN, M.; CARRUESCO, C. Sedimentary records of anthropogenic contribution to heavy metal content in Oum Er Bia estuary (Morocco). **Environmental Chemistry Letters**, v. 7, n. 1, 2009.

ANEXOS

Tabela 16: Porcentagem de carbonato de cálcio nos três testemunhos do Canal da Passagem.

Prof. (cm)	CaCO ₃ %		
	Testemunhos		
	P1	P2	P3
1	7,16	9,64	¹
2	13,77	5,96	¹
3	5,90	5,09	¹
4-7	6,45	3,21	16,16
8-11	7,93	2,92	19,81
12-17	9,97	3,55	19,99
18-23	18,48	6,83	22,71
24-29	21,36	4,73	27,38
30-35	25,86	4,62	24,36
36-41	36,56	7,51	47,23
42-47	41,26	3,99	24,74
48-53	40,65	-	9,99

- Não analisado; ¹Abaixo do limite de detecção.

Tabela 17: Concentração total dos n-alcenos e terpanos em cada testemunho do Canal da Passagem.

Prof. (cm)	n-alcenos (µg/g)			terpanos (µg/g)		
	Testemunhos			Testemunhos		
	P1	P2	P3	P1	P2	P3
1	2,88	-	-	6,24	-	-
2	5,12	-	-	6,37	-	-
3	8,00	-	-	7,23	-	-
4-7	6,96	-	27,83	14,39	-	0,29
8-11	5,88	0,47	32,50	14,44	0,26	3,37
12-17	3,20	0,57	29,63	8,84	0,11	3,14
18-23	1,79	6,75	20,48	8,34	0,65	2,23
24-29	0,60	0,87	6,12	1,39	0,08	-
30-35	0,48	1,01	0,58	0,43	0,17	2,32
36,41	0,41	1,28	1,08	0,17	0,26	0,40
42-47	0,29	7,95	7,69	0,08	0,18	0,79
48-53	3,06	-	7,69	0,06	-	0,55

- Não analisado.

Tabela 18: Concentrações totais dos metais ($\mu\text{g/g}$) nos 3 testemunhos do Canal da Passagem.

	Prof. (cm)	Zn	Cd	Sc	Ni	Cu	Cr	Pb
		($\mu\text{g/g}$)						
TESTEMUNHO P1	1	166,17	0,93	2,14	6,88	24,35	39,01	17,46
	2	106,88	0,86	2,03	5,65	24,00	19,65	14,25
	3	90,70	0,65	1,68	7,59	19,80	63,45	17,72
	4-7	103,81	0,84	1,82	4,80	28,24	17,42	15,88
	8-11	99,10	0,64	2,56	6,85	31,04	20,72	22,85
	12-17	84,27	0,55	2,26	5,25	16,99	18,62	17,31
	18-23	81,07	0,43	2,04	4,39	11,09	19,76	14,47
	24-29	39,09	0,46	2,06	3,82	6,87	15,70	11,57
	30-35	20,93	0,22	1,18	2,10	2,70	8,72	4,79
	36,41	19,62	0,26	1,97	4,40	4,49	20,88	6,11
	42-47	23,39	0,42	2,08	4,00	4,28	15,38	7,17
	48-53	21,56	0,41	2,16	4,48	2,00	16,85	4,55
TESTEMUNHO P2	1	32,42	0,40	2,74	6,21	7,23	32,86	8,31
	2	12,08	0,11	1,02	2,55	3,17	11,10	3,76
	3	27,36	0,70	2,32	4,09	3,29	16,41	6,89
	4-7	15,27	0,12	0,78	1,98	6,96	7,52	4,06
	8-11	10,28	0,06	0,82	2,11	4,56	8,56	6,48
	12-17	29,92	0,17	1,12	2,68	11,02	9,42	5,36
	18-23	32,50	0,41	3,84	10,05	8,63	39,27	10,53
	24-29	12,11	0,14	1,34	3,63	2,63	14,21	3,92
	30-35	23,48	0,30	2,54	7,63	6,03	29,73	5,88
	36,41	21,80	0,30	2,64	7,04	3,64	25,08	6,36
	42-47	15,79	0,22	1,92	4,77	2,63	17,83	4,15
TESTEMUNHO P3	1	132,66	0,76	3,88	9,25	28,27	29,28	16,00
	2	8,02	0,06	0,62	1,12	1,27	4,03	28,38
	3	137,54	0,78	4,29	9,69	32,72	32,76	34,19
	4-7	121,83	0,66	3,55	7,54	26,54	27,01	33,28
	8-11	96,93	0,58	3,20	7,29	21,45	23,85	24,63
	12-17	70,91	0,43	2,34	5,09	16,82	18,15	12,24
	18-23	45,26	0,33	1,83	4,57	11,86	14,16	13,49
	24-29	21,21	0,20	1,37	3,12	4,54	10,69	8,71
	30-35	20,59	0,27	2,55	5,77	3,38	23,50	5,95
	36,41	11,54	0,16	1,35	2,84	1,80	11,56	5,74
	42-47	12,88	0,18	1,68	3,98	2,28	14,30	5,75
	48-53	14,04	0,16	1,81	4,41	2,24	14,07	4,31

Tabela 19: Teores de areia, silte e argila nos três testemunhos nos do Canal da Passagem.

Prof. (cm)	Areia (%)			Silte (%)			Argila (%)		
	Testemunhos								
	P1	P2	P3	P1	P2	P3	P1	P2	P3
1	74,69	-	-	23,49	-	-	1,82	-	-
2	69,98	-	-	27,84	-	-	2,18	-	-
3	83,06	-	-	15,74	-	-	1,20	-	-
4-7	77,93	-	48,21	20,84	-	48,21	1,23	-	3,58
8-11	68,16	79,90	53,62	30,03	19,00	42,85	1,80	1,09	3,53
12-17	65,65	80,94	38,30	31,63	17,72	58,12	2,72	1,34	3,58
18-23	63,65	83,00	23,81	32,24	16,01	70,91	4,11	0,99	5,28
24-29	88,54	40,30	-	10,25	56,91	-	1,21	2,79	-
30-35	88,66	78,16	23,25	10,18	20,40	71,58	1,17	1,44	5,18
36,41	95,08	58,26	78,45	4,58	38,96	19,52	0,33	2,77	2,03
42-47	93,29	64,91	75,59	6,56	32,31	22,14	0,14	2,78	2,27
48-53	91,58	-	79,28	8,25	-	18,83	0,17	-	1,89

- Não analisado.

Tabela 20: Valores de $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{15}\text{N}$ nos testemunhos do Canal da Passagem.

Prof. (cm)	$\delta^{13}\text{C}$ (‰)			$\delta^{15}\text{N}$ (‰)		
	Testemunhos			Testemunhos		
	P1	P2	P3	P1	P2	P3
1	-25,47	-	-	5,03	-	-
2	-27,64	-	-	5,83	-	-
3	-26,50	-	-	4,51	-	-
4-7	-26,92	-	-31,23	5,45	-	1,11
8-11	-27,05	-26,30	-31,82	5,90	-0,57	1,39
12-17	-25,74	-27,97	-36,20	3,43	-0,01	2,13
18-23	-26,29	-31,93	-30,60	1,01	0,64	1,13
24-29	-26,55	-26,77	-	-1,75	-1,49	-
30-35	-25,01	-28,33	-30,71	-6,57	-0,41	0,17
36,41	-26,25	-29,08	-27,90	-8,80	-0,12	1,29
42-47	-25,19	-27,37	-27,32	-7,47	-0,93	1,14
48-53	-26,42	-	-29,53	-8,28	-	1,27

- não analisado

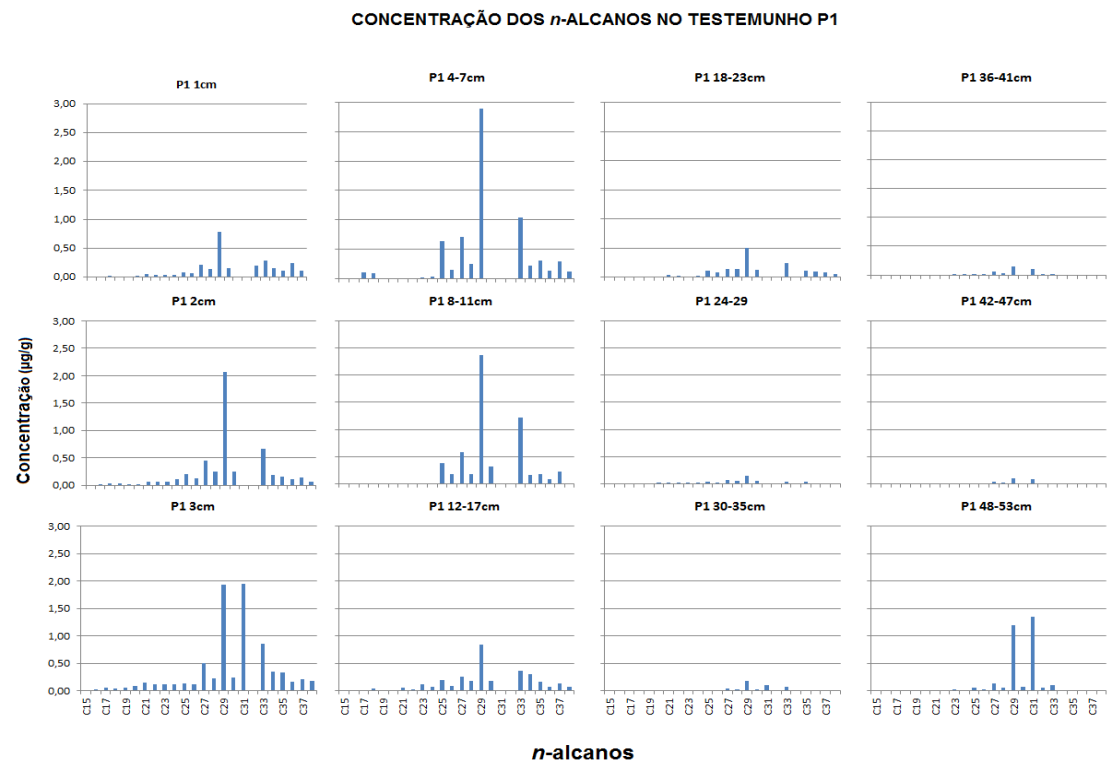


Figura 29: Distribuição da concentração molecular dos *n*-alcanos no testemunho P1.

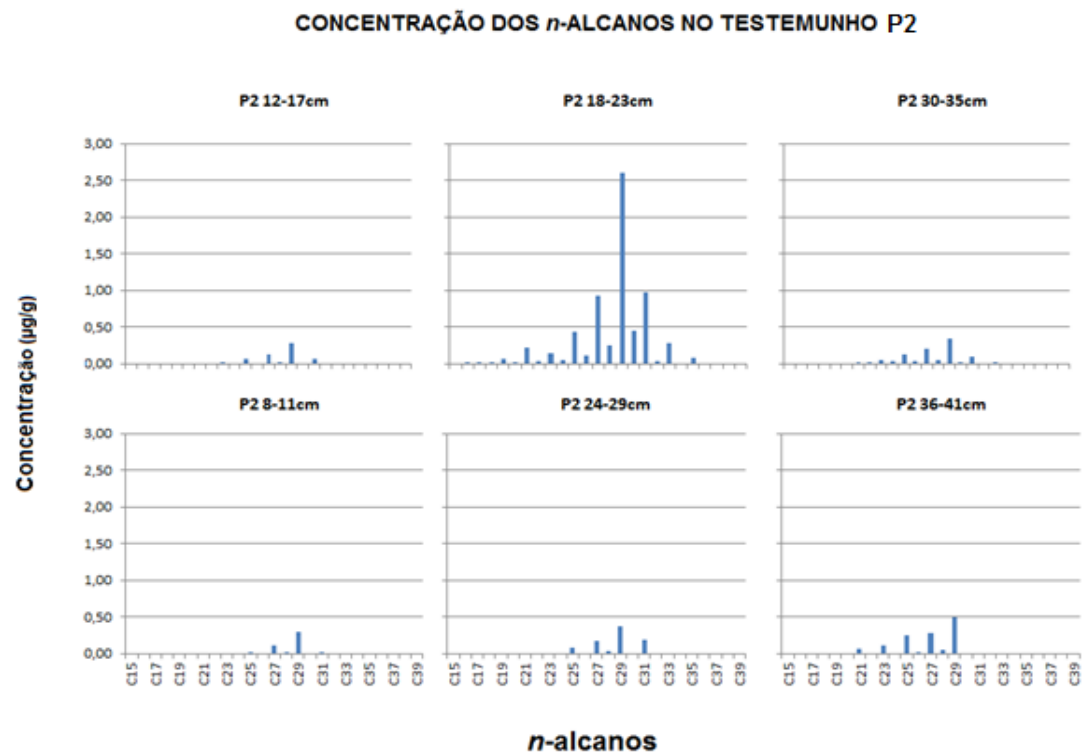


Figura 30: Distribuição da concentração molecular dos *n*-alcanos no testemunho P2.

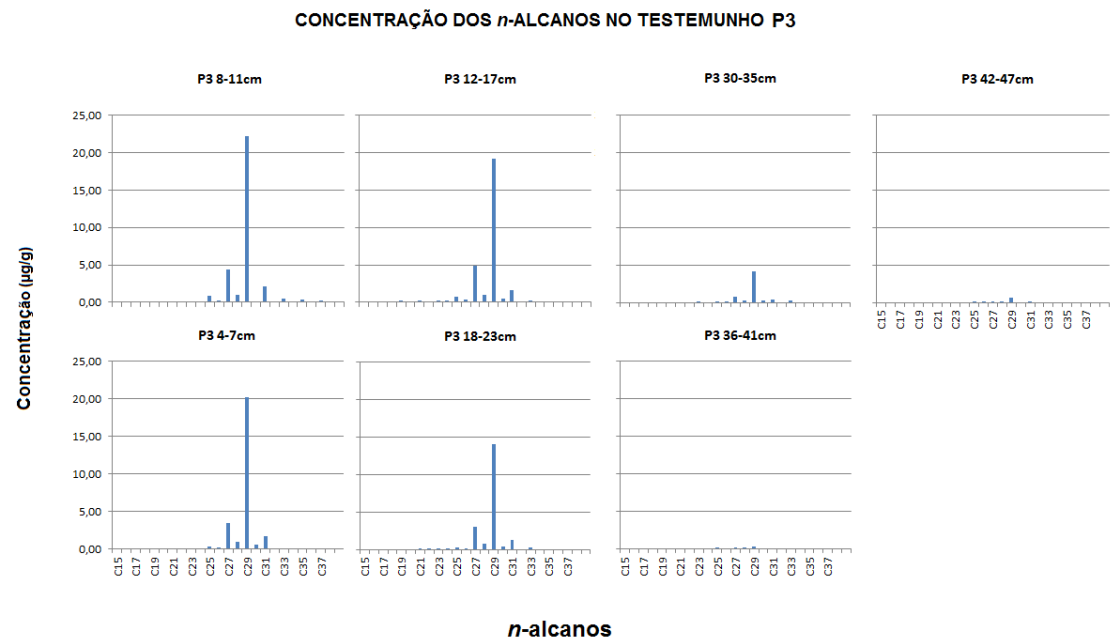


Figura 31:Distribuição da concentração molecular dos n-alcanos no testemunho P3.

Tabela 21: Valores de Isótopos estáveis (carbono e nitrogênio), razão C/N, carbono orgânico total, carbonato de cálcio, n-alcanos totais e terpanos totais para o testemunho PA05.

Prof. (cm)	$\delta^{13}\text{C}$ (‰)	$\delta^{15}\text{N}$ (‰)	C/N	TOC (%)	CaCO ₃ (%)	n-alcanos (µg/g)	Terpanos (µg/g)
1	-26,85	4,17	23,93	6,87	41,72	15,11	2,46
2	-29,18	3,90	23,28	7,65	30,63	-	-
3	-26,88	3,90	24,70	7,71	38,18	3,69	0,19
4	-26,63	3,72	24,35	6,73	34,86	-	-
5	-28,65	3,77	31,78	6,95	59,28	-	-
6	-26,32	3,66	25,64	5,31	47,31	1,80	0,11
7	-25,90	4,03	30,07	6,06	45,90	1,46	0,00
8	-25,42	2,08	27,66	5,48	43,63	1,61	0,12
9	-25,64	4,09	24,29	4,68	58,28	2,09	-
10	-27,29	3,47	23,44	4,64	71,24	0,71	0,10
12	-25,51	4,04	28,91	6,40	36,23	6,78	-
14	-25,20	2,59	32,25	6,80	39,92	1,82	0,10
16	-25,39	3,43	24,89	5,97	42,58	1,67	-
18	-25,31	4,50	28,09	6,23	51,82	1,60	0,09
20	-28,50	3,95	31,96	7,20	32,53	7,41	0,09
22	-25,42	4,10	27,94	6,71	31,31	-	0,17
24	-25,09	4,16	26,71	6,42	23,88	-	0,12
26	-25,67	4,08	27,68	6,96	25,75	8,79	-

28	-27,84	4,50	29,60	7,18	26,45	6,37	0,00
30	-25,73	4,04	27,21	6,97	24,70	-	-
32	-25,40	4,06	26,57	6,39	21,63	-	-
34	-25,75	4,21	28,24	6,87	24,31	-	0,20
36	-25,67	4,40	28,12	7,22	27,04	-	-
38	-28,09	5,30	27,41	6,79	24,09	3,87	-
40	-27,81	3,16	26,23	6,53	42,18	6,70	0,08
42	-27,84	4,58	28,26	6,88	30,83	-	-
44	-27,52	4,46	30,59	6,66	25,24	20,89	1,26
46	-27,67	3,17	26,98	5,62	31,17	-	-
48	-28,09	4,44	30,13	6,78	29,62	-	0,17
50	-27,90	3,08	28,63	6,90	27,90	-	-
52	-27,16	4,34	30,20	7,21	22,66	6,05	0,17
54	-27,13	4,16	30,97	7,02	24,69	-	0,12
56	-27,82	4,40	28,73	7,24	23,58	5,26	0,19
58	-27,63	4,66	30,67	6,77	27,93	2,50	0,08
60	-27,70	4,48	30,27	7,42	26,76	2,64	2,64
62	-27,63	4,75	28,61	7,15	21,66	-	-
64	-27,77	4,74	28,45	6,96	22,83	-	-
66	-27,43	4,69	28,40	6,83	21,60	-	-
68	-27,50	4,78	28,91	6,69	23,51	-	-
70	-27,42	4,56	28,94	6,88	22,91	-	-
72	-27,54	4,46	30,02	7,33	25,92	-	0,13
74	-27,48	4,21	31,34	7,54	38,94	8,05	0,34
Min.	-29,18	2,08	23,28	4,64	21,60	0,71	0,00
Máx.	-25,09	5,30	32,25	7,71	71,24	20,89	2,64
Média	-26,93	4,10	28,20	6,68	32,96	5,31	0,39
D.P.	1,12	0,62	2,41	0,69	11,65	4,88	0,73

Tabela 22: Teores de areia, silte e argila no testemunho PA05.

Prof. (cm)	Areia	Silte %	Argila
1	36,99	53,92	9,09
2	25,98	63,95	10,07
3	23,20	69,19	7,61
4	26,75	66,01	7,24
5	22,83	69,99	7,18
6	22,43	71,13	6,45
7	18,55	74,55	6,91
8	17,15	77,59	5,26
9	20,81	72,96	6,24

10	23,16	70,55	6,29
12	19,10	73,82	7,08
14	18,19	74,36	7,45
16	20,16	73,10	6,74
18	22,60	70,62	6,77
20	16,06	77,13	6,81
22	18,83	73,73	7,44
24	20,39	71,47	8,14
26	20,57	72,29	7,14
28	22,57	69,53	7,90
30	21,69	70,38	7,93
32	15,86	74,72	9,41
34	19,22	72,24	8,54
36	19,72	71,37	8,91
38	15,11	74,58	10,31
40	16,76	73,13	10,11
42	7,30	83,50	9,20
44	3,47	86,08	10,44
46	3,30	86,75	9,96
48	4,09	85,55	10,36
50	5,31	85,23	9,47
52	3,69	88,43	7,88
54	5,78	84,90	9,32
56	2,61	89,43	7,96
58	4,61	85,24	10,15
60	3,74	89,03	7,23
62	0,40	92,23	7,37
64	4,12	88,96	6,92
66	0,78	90,97	8,25
68	0,00	92,93	7,07
70	0,25	91,77	7,98
72	1,09	92,23	6,68
74	0,06	93,38	6,56
Min.	0,00	53,92	5,26
Máx	36,99	93,38	10,44
Média	13,70	78,31	8,00
Dp	9,68	9,55	1,36

Tabela 23: Concentração dos metais e arsênio no testemunho PA05.

Prof. (cm)	Al	V	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	As	Cd	Pb
	(µg/g)										
1	36651,76	70,30	40,25	105,46	40544,71	12,13	8,24	42,38	21,32	0,75	16,42
2	51085,52	76,07	60,74	170,18	53192,64	15,37	19,34	68,57	34,31	0,80	16,61
3	40257,18	71,50	59,39	171,82	51025,58	14,57	11,38	63,65	39,37	0,76	15,42
4	51646,54	81,74	70,85	207,12	58418,79	17,76	13,45	73,72	47,86	0,74	16,78
5	52100,61	79,01	73,52	215,96	55121,02	17,98	13,78	73,61	45,44	0,74	16,43
6		95,54	91,00	249,84	60821,52	24,41	16,79	92,92	45,51	0,83	18,58
7	58458,31	84,15	80,22	204,89	53862,16	20,65	14,77	76,57	48,29	0,75	16,87
8	53818,15	96,01	81,47	223,54	58145,49	21,37	15,20	80,97	69,63	0,77	17,33
9	58900,45	81,93	84,02	244,02	57120,66	21,19	16,15	81,94	45,51	0,75	16,54
10	59834,02	79,51	88,10	259,98	59020,34	22,84	16,10	94,12	47,59	0,92	18,25
12	55449,21	75,69	79,83	245,65	54011,94	19,60	14,38	75,77	40,36	0,74	17,08
14	60799,18	74,70	87,55	309,41	58462,16	23,31	16,47	86,97	44,54	0,75	19,02
16	69137,25	82,82	86,87	333,16	60084,80	23,04	16,46	93,28	54,78	0,75	19,00
18	61523,92	86,97	88,42	330,57	60334,69	24,19	19,34	85,38	57,77	0,77	19,00
20	65392,14	71,23	84,95	333,02	58752,47	22,90	15,20	84,89	47,50	0,73	18,69
22	38136,90	51,95	63,42	300,11	51909,66	16,86	10,46	60,74	45,54	0,72	13,74
24	63828,73	68,88	85,55	312,16	54912,80	21,57	14,93	78,44	37,96	0,68	18,85
26	61551,08	74,50	80,72	277,22	51539,37	20,76	13,87	76,19	36,81	0,74	18,23
28	62393,27	85,73	90,93	273,21	56082,75	23,46	15,22	83,25	40,54	0,76	19,90
30	51450,43	88,45	83,44	237,87	53601,25	19,36	13,52	75,28	41,78	0,72	18,43
32	64358,80	93,31	95,32	264,87	55097,08	29,21	17,18	97,93	33,28	0,73	22,07
34	61603,23	69,96	85,62	263,09	52510,78	22,51	14,97	85,00	33,96	0,72	20,47
36	63764,88	77,90	88,61	259,33	53568,53	22,40	25,28	82,60	34,13	0,79	20,42

38	57521,67	77,90	83,13	289,72	51499,78	20,37	14,56	76,97	33,80	0,69	20,14
40	61479,19	74,98	83,44	271,10	51515,92	21,41	15,71	80,32	32,47	0,73	19,96
42	62347,96	79,05	87,59	284,20	53792,19	22,37	15,20	81,83	34,52	0,73	21,35
44	60846,45	84,46	89,26	314,48	57240,93	22,14	15,03	82,17	36,63	0,69	21,30
46	55872,19	75,53	81,68	295,99	51536,95	20,18	13,65	74,13	34,25	0,70	19,82
48	62448,91	76,44	83,94	288,75	51812,39	21,35	14,61	85,69	31,75	0,77	21,23
50	60454,69	83,16	91,53	294,92	58191,67	23,43	17,91	88,07	35,06	0,73	23,50
52	56962,41	72,71	81,22	279,64	51354,96	20,06	14,54	84,01	31,88	0,88	21,73
54	47681,42	67,18	76,70	275,55	48960,35	18,19	13,38	68,74	34,32	0,71	19,07
56	55021,49	70,39	80,85	281,83	51171,79	19,72	13,25	72,20	33,07	0,74	20,34
58	53510,69	70,71	83,97	278,90	56169,68	20,34	14,15	76,07	35,40	0,76	20,97
60	44600,18	68,73	76,80	277,42	51740,86	17,57	12,12	69,70	39,44	0,68	19,00
62	49447,27	68,29	77,96	308,02	51357,45	17,92	12,44	68,00	36,04	0,70	19,46
64	45976,91	56,36	68,97	282,93	55515,44	16,28	10,54	67,03	40,24	0,73	16,92
66	56722,35	65,81	79,80	302,10	55413,07	19,47	12,71	82,39	39,68	0,81	19,98
68	41575,77	71,56	73,77	315,72	57949,58	16,46	10,61	68,48	46,97	0,75	17,78
70	42938,98	67,28	74,67	282,59	56181,60	16,90	10,93	69,74	46,24	0,72	18,09
72	46665,86	63,73	72,33	296,71	56909,63	16,56	11,19	66,26	47,50	0,73	18,00
74	49252,89	59,18	73,34	325,26	58891,47	17,25	10,36	69,99	45,48	0,71	18,40
Mín	36651,76	51,95	40,25	105,46	40544,71	12,13	8,24	42,38	21,32	0,68	13,74
Máx.	69137,25	96,01	95,32	333,16	60821,52	29,21	25,28	97,93	69,63	0,92	23,50
Média	54834,51	75,00	79,65	270,81	54767,43	20,05	14,31	77,09	40,78	0,75	18,83
D.P.	8066,15	10,08	10,21	47,17	3846,05	3,19	3,00	10,26	8,35	0,05	1,94

Tabela 24: Valores de Isótopos estáveis (carbono e nitrogênio), razão C/N, carbono orgânico total, carbonato de cálcio, n-alcanos totais e terpanos totais para o testemunho 9bnorte.

Prof. (cm)	$\delta^{13}\text{C}$ (‰)	$\delta^{15}\text{N}$ (‰)	C/N	TOC (%)	CaCO_3 (%)	n-alcanos ($\mu\text{g/g}$)	Terpanos ($\mu\text{g/g}$)
1	-23,67	5,90	16,67	5,06	45,82	26,60	2,91
2	-24,95	5,81	15,44	3,64	39,69	5,43	2,97
3	-26,86	6,63	18,35	3,67	34,00	5,32	-
4	-27,24	6,41	19,27	3,24	41,13	6,68	-
5	-26,55	5,11	19,57	3,61	32,53	2,09	0,74
6	-26,52	3,71	18,86	3,60	35,86	8,33	-
7	-26,90	5,31	22,41	3,97	31,50	-	-
8	-26,73	5,95	23,47	4,81	32,32	0,80	0,14
9	-26,93	5,48	24,52	4,78	32,54	-	-
10	-22,87	5,29	22,62	4,70	38,43	-	-
12	-26,65	4,93	23,64	3,83	41,31	-	-
14	-26,41	4,62	22,95	3,96	34,65	11,14	-
16	-22,81	5,39	26,01	5,14	34,15	3,92	0,27
18	-24,29	5,33	24,42	4,04	42,15	7,05	0,00
20	-26,73	4,28	29,19	5,07	36,25	5,41	0,31
22	-26,83	3,39	28,89	4,10	42,19	-	0,89
24	-26,69	5,13	20,19	2,41	53,44	26,76	0,00
26	-26,70	3,06	17,47	2,79	44,35	-	-
28	-26,46	2,68	23,04	3,26	48,20	2,51	0,04
30	-29,26	5,47	21,03	2,39	45,07	0,84	0,04
32	-26,45	2,17	23,97	3,24	41,10	3,26	0,09
34	-26,59	1,85	22,76	3,24	40,41	-	-
36	-24,31	5,55	26,50	3,61	55,06	1,76	3,04
38	-26,73	1,40	23,74	3,82	48,03	0,63	0,08
40	-26,42	1,42	20,21	3,38	41,94	3,12	0,28
42	-26,66	1,05	23,81	3,77	41,98	-	0,00
44	-20,69	5,51	34,45	6,30	48,52	1,38	0,04
46	-26,44	0,45	24,08	4,49	42,18	1,00	0,31
48	-25,56	5,23	28,68	3,38	56,71	3,03	0,47
50	-27,09	4,03	23,78	2,74	48,36	0,81	0,04
52	-26,91	5,28	25,52	2,54	58,47	0,69	0,63
54	-27,61	4,10	26,45	3,45	42,58	27,80	2,75
56	-27,38	4,05	24,79	3,60	59,76	-	-
58	-26,51	4,14	21,44	2,73	39,80	7,58	-
60	-23,48	5,36	23,47	5,16	50,98	1,69	2,23
62	-	-	24,11	4,69	37,48	-	-
64	-27,36	3,88	20,42	3,83	39,72	2,61	2,86
66	-23,35	5,59	20,74	3,76	47,11	5,39	1,11
68	-27,13	4,22	23,89	4,43	36,03	-	1,83
70	-26,78	4,18	22,22	3,89	41,59	9,92	0,15
72	-26,95	4,25	21,27	3,72	43,01	3,48	0,06

74	-22,85	5,67	21,44	3,62	41,39	1,43	0,28
76	-27,23	4,23	24,03	3,62	41,23	-	-
78	-27,23	4,43	21,36	3,15	42,81	4,34	0,00
80	-27,36	4,44	23,72	2,85	40,43	-	-
82	-26,82	5,33	21,14	2,88	51,31	1,35	0,40
84	-	-	-	-	-	2,17	0,00
86	-23,97	5,76	26,33	3,98	47,13	2,84	0,05
88	-27,19	4,42	23,15	3,29	39,01	3,50	0,06
90	-27,25	4,36	26,76	3,67	39,05	-	0,28
92	-24,00	5,58	22,35	2,73	47,56	4,13	0,23
94	-27,15	4,00	21,77	3,14	41,28	1,73	0,00
Min.	-29,26	0,45	15,44	2,39	31,50	0,63	0,00
Máx	-20,69	6,63	34,45	6,30	59,76	27,80	3,04
Média	-26,07	4,44	23,07	3,74	42,70	5,49	0,69
Dp	1,65	1,42	3,34	0,81	6,73	6,91	1,01

Tabela 25: Teores de areia, silte e argila no testemunho 9bnorte.

Prof. (cm)	Areia	Silte (%)	Argila
1	3,29	87,30	9,41
2	2,14	88,35	9,51
3	29,44	63,44	7,12
4	11,86	79,59	8,56
5	21,25	70,37	8,38
6	7,88	83,34	8,78
7	29,88	63,36	6,76
8	24,31	69,65	6,04
9	14,41	79,94	5,65
10	16,42	76,85	6,73
12	42,63	51,74	5,64
14	11,55	80,14	8,31
16	22,04	70,61	7,35
18	40,40	55,24	4,36
20	37,64	57,49	4,87
22	25,65	69,51	4,84
24	44,01	50,42	5,57
26	49,49	45,57	4,94
28	53,75	41,96	4,29
30	14,10	79,50	6,39
32	26,47	68,75	4,78
34	9,89	80,38	9,73
36	0,67	89,75	9,57

38	6,38	84,17	9,45
40	16,97	74,30	8,74
42	18,79	75,60	5,61
44	16,16	76,94	6,90
46	21,48	71,43	7,09
48	21,31	71,71	6,98
50	28,67	66,69	4,64
52	26,38	68,44	5,17
54	29,72	65,23	5,05
56	23,94	70,60	5,46
58	77,74	20,14	2,12
60	-	-	-
62	46,11	48,94	4,95
64	55,47	40,55	3,98
66	44,03	50,84	5,13
68	65,77	30,98	3,25
70	65,81	31,12	3,07
72	21,31	71,71	6,98
74	28,67	66,69	4,64
76	26,38	68,44	5,17
78	29,72	65,23	5,05
80	23,94	70,60	5,46
82	77,74	20,14	2,12
84	-	-	-
86	46,11	48,94	4,95
88	55,47	40,55	3,98
90	44,03	50,84	5,13
92	65,77	30,98	3,25
94	65,81	31,12	3,07
Min.	0,67	20,14	2,12
Máx.	77,74	89,75	9,73
Média	31,78	62,32	5,90
D.P.	19,88	18,15	2,00

Tabela 26: Concentração dos metais e arsênio no testemunho 9bnorte.

Prof. (cm)	Al	V	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	As	Cd	Pb
	(µg/g)										
1	39675,31	88,44	84,12	397,04	57502,98	21,24	8,45	69,93	76,38	0,90	18,75
2	35373,70	84,49	81,15	381,58	52158,30	20,18	7,85	64,70	67,66	0,84	17,47
3	33905,95	78,80	80,48	363,62	48507,43	19,55	13,61	76,22	52,53	0,74	16,33
4	40843,62	85,96	84,69	358,30	49575,24	21,23	12,92	61,96	58,96	0,88	38,84
5	39193,66	94,63	87,19	376,45	51367,29	21,87	8,97	67,44	63,17	0,88	18,39
6	37227,09	96,22	91,86	386,51	56432,01	21,46	12,54	67,68	66,22	1,05	18,78
7	29703,52	77,10	72,44	269,10	42603,16	16,73	6,53	56,03	44,11	0,81	15,15
8	39848,07	104,40	89,59	364,37	55600,54	22,39	9,35	71,43	60,74	0,89	19,75
9	25728,04	60,66	54,82	294,96	36651,82	14,61		46,28	41,83	0,69	12,65
10	22826,94	69,75	57,86	327,88	40218,80	14,58	3,66	52,78	49,57	0,91	13,99
12	32933,38	92,30	83,00	359,81	53717,74	19,58	6,29	58,30	57,24	1,03	19,08
14	31287,86	76,96	70,35	314,45	43973,67	18,17	6,90	69,68	45,70	0,81	17,65
16	38553,93	105,75	83,64	503,40	74702,98	19,53	7,44	69,17	75,33	0,92	17,57
18	48692,88	125,59	133,76	709,05	82887,21	28,94	14,41	82,40	87,59	0,98	22,01
20	35350,62	102,05	134,71	709,12	64616,85	26,39	19,40	61,93	73,03	0,90	18,77
22	34508,84	92,30	110,91	595,64	58348,08	23,35	11,05	52,56	65,35	0,78	15,82
24	32108,01	76,37	90,13	458,27	47863,39	20,06	8,86	47,09	58,10	0,85	13,72
26	46582,43	98,17	106,07	479,20	60677,24	26,02	19,88	72,07	73,03	1,08	25,31
28	44197,02	78,16	84,62	168,42	49937,29	20,49	12,87	75,86	48,26	0,74	16,77
30	48083,03	87,89	90,33	203,29	59953,84	21,48	12,71	83,24	60,50	0,85	15,65
32	55914,59	92,37	98,42	225,68	60858,23	23,68	15,68	90,39	48,29	0,82	16,56
34	44558,12	73,80	80,08	196,83	50235,81	18,59	10,87	72,75	39,14	0,75	13,33
36		86,29	90,76	212,12	58297,16	25,94	12,85	83,13	54,22	0,88	14,89
38	47162,89	71,54	76,84	195,46	49536,45	32,77	11,44	71,74	49,74	0,78	13,64
40		87,16	92,94	202,25	57519,10	24,23	14,51	90,05	51,37	0,84	16,50

42		87,79	91,43	222,27	58017,66	21,56	13,18	89,46	44,71	0,79	16,62
44		83,24	90,53	244,35	54244,21	22,13	12,12	82,37	42,22	0,79	16,55
46	77394,52	119,66	127,67	423,06	82614,50	31,29	16,79	122,10	66,67	1,25	23,81
48		100,16	94,18	236,27	61915,36	22,36	15,86	88,96	50,51	0,86	17,95
50		75,16	79,67	207,38	52780,49	19,99	11,41	73,53	46,81	0,79	15,14
52	39404,89	79,31	81,41	206,44	53965,94	20,11	11,09	77,06	46,77	0,82	15,44
54	46079,39	85,00	82,93	204,97	57964,21	20,12	15,11	73,40	53,17	0,94	16,09
56	34601,15	66,51	65,00	171,32	47446,81	15,35	7,63	60,15	43,39	0,81	12,11
58	35826,09	71,58	64,74	167,23	46770,20	15,04	7,21	59,02	39,23	0,83	12,10
60	40952,04	84,22	71,51	201,72	57321,82	17,19	8,00	67,09	55,87	0,91	13,96
62	32016,45	99,10	66,65	202,44	62039,76	15,89	11,17	62,79	76,28	1,10	11,93
64	32380,55	77,57	61,03	202,06	58015,53	14,18	3,45	63,38	61,32	0,53	9,55
66	41548,40	88,80	76,89	296,16	73442,68	17,49	3,60	82,15	76,84	0,92	13,19
68	34848,61	60,91	58,29	219,46	50144,67	13,23	6,28	56,28	46,10	0,39	9,40
70	34289,96	71,94	73,33	357,37	28882,54	19,64	16,72	51,67	50,05	0,27	19,11
72	31844,42	75,87	80,98	435,84	28875,34	20,23	10,93	49,86	39,50	0,18	17,24
74	33735,63	80,02	71,82	335,11	33452,47	19,14	23,57	55,77	63,23	0,36	19,25
76	30264,02	65,66	62,64	268,35	27132,39	16,52	9,13	52,09	42,77	0,24	16,29
78	21921,11	54,23	47,05	250,24	22069,68	13,04	10,39	38,03	37,26	0,38	14,18
80	23272,56	64,29	57,08	262,56	24533,53	14,49	9,95	41,57	40,64	0,30	15,37
82	18407,33	53,85	45,21	259,05	20767,02	12,15	47,37	39,22	34,68	0,24	12,24
84											
86	30659,55	79,68	75,15	257,50	28566,12	18,54	28,62	51,51	40,37	0,27	19,57
88	27992,65	76,17	70,35	254,58	27487,43	17,25	10,20	47,46	39,94	0,28	18,28
90	25790,06	73,11	66,99	253,95	26735,60	16,55	10,07	45,37	38,73	0,20	17,90
92	24748,43	69,47	60,97	250,09	24466,01	15,52	10,71	41,56	37,33	0,22	15,98
94	27910,89	70,52	62,99	263,86	26057,02	16,84	12, 28	49,61	37,67	0,22	16,75

Mín.	18407,33	53,85	45,21	167,23	20767,02	12,15	3,45	38,03	34,68	0,18	9,40
Máx.	77394,52	125,59	134,71	709,12	82887,21	32,77	47,37	122,10	87,59	1,25	38,84
Média	36225,52	82,37	80,34	307,97	49008,85	19,78	12,24	65,42	53,34	0,71	16,73
D.P.	10171,75	14,85	19,21	126,37	15370,10	4,45	6,96	16,49	13,06	0,28	4,44

Tabela 27: Valores de Isótopos estáveis (carbono e nitrogênio), razão C/N, carbono orgânico total, carbonato de cálcio, n-alcanos totais e terpanos totais para o testemunho PM01.

Prof. (cm)	$\delta^{13}\text{C}$ (‰)	$\delta^{15}\text{N}$ (‰)	C/N	TOC (%)	CaCO ₃ (%)	n-alcanos (µg/g)	Terpanos (µg/g)
1	-28,58	2,84	24,16	9,84	30,28	3,59	0,00
2	-28,05	2,12	23,85	6,79	17,07	0,38	5,35
3	-28,17	2,61	29,69	8,57	20,76	1,20	0,11
4	-28,18	2,50	28,34	8,31	22,20	4,96	4,81
5	-28,32	2,57	28,58	8,99	22,26	2,41	0,08
6	-27,88	2,72	26,27	7,81	23,48	-	-
7	-27,88	3,16	25,63	7,40	17,76	12,17	0,00
8	-27,43	2,47	28,71	8,77	20,43	10,55	1,58
9	-27,40	2,59	28,86	9,29	18,32	20,53	0,22
10	-27,78	2,68	31,57	9,26	17,95	-	-
12	-28,03	2,79	23,52	6,88	22,31	6,43	0,57
14	-27,04	2,63	27,63	9,41	19,25	5,46	0,00
16	-27,09	2,58	29,15	9,68	27,41	-	-
18	-27,86	3,16	27,24	9,60	22,33	-	-
20	-27,68	2,56	27,73	8,78	23,75	3,89	-
22	-26,82	2,87	27,22	8,65	21,71	0,80	0,16
24	-27,15	2,69	27,36	8,64	19,68	2,34	0,25
26	-26,79	2,74	28,83	8,51	24,00	13,02	0,92
28	-26,82	2,88	27,06	8,72	20,57	6,10	0,23
30	-27,69	3,23	24,13	8,14	21,76	1,15	0,25
32	-27,05	2,93	29,82	9,16	22,09	26,35	0,00
34	-27,04	2,42	28,24	9,28	19,14	-	-
36	-27,61	3,17	37,51	10,12	21,43	2,43	0,15
38	-26,54	2,62	32,06	8,22	25,25	329,85	0,00
40	-27,87	2,79	33,58	7,96	21,70	1,44	0,13
42	-26,78	2,15	39,70	8,59	18,37	-	-
44	-26,99	2,57	36,54	9,01	23,61	1,86	0,10
46	-28,39	2,56	53,95	11,72	26,15	99,21	3,40
48	-27,44	2,47	36,98	6,92	25,57	6,02	0,14
50	-27,57	3,32	33,18	6,77	26,73	0,40	0,03
Mín.	-28,58	2,12	23,52	6,77	17,07	0,38	0,00
Máx.	-26,54	3,32	53,95	11,72	30,28	329,85	5,35
Média	-27,53	2,71	30,24	8,66	22,11	23,44	0,80
D.P.	0,55	0,29	6,10	1,08	3,14	68,28	1,54

Tabela 28: Teores de areia, silte e argila no testemunho PM01.

Prof. (cm)	Areia	Silte (%)	Argila
1	36,34	55,28	8,38
2	0,00	91,27	8,73
3	0,01	91,91	8,08
4	0,00	92,35	7,65
5	0,00	91,67	8,33
6	0,00	91,56	8,44
7	0,00	91,98	8,02
8	0,00	91,47	8,53
9	0,00	91,25	8,75
10	0,00	91,83	8,17
12	0,00	93,58	6,42
14	0,00	92,65	7,35
16	0,00	92,18	7,82
18	0,00	92,26	7,74
20	0,00	91,73	8,27
22	0,07	93,01	6,92
24	0,07	92,72	7,21
26	0,17	92,66	7,17
28	0,31	92,98	6,72
30	0,32	92,79	6,89
32	0,00	93,82	6,18
34	0,00	93,27	6,73
36	0,00	93,11	6,89
38	0,00	92,89	7,11
40	0,00	91,91	8,09
42	0,16	93,36	6,48
44	0,00	92,31	7,69
46	0,03	94,06	5,91
48	0,33	93,66	6,00
50	2,12	91,72	6,16
Mín.	0,00	55,28	5,91
Máx.	36,34	94,06	8,75
Média	1,33	91,24	7,43
D.P.	6,62	6,84	0,87

Tabela 29: Concentração dos metais e arsênio no testemunho PM01.

Prof. (cm)	Al	V	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	As	Cd	Pb
	(µg/g)										
1	20340,73	111,31	47,78	410,86	105688,03	8,36	3,68	56,54	100,11	0,74	9,82
2	32174,97	51,27	56,76	163,94	40182,90	10,82	11,66	44,74	30,70	0,86	15,61
3	35190,35	61,69	61,46	157,16	43130,90	12,74	9,05	51,96	36,14	1,85	18,15
4	33698,64	53,21	56,96	139,69	40198,74	13,02	8,25	49,45	39,94	0,76	16,02
5	37589,18	53,47	61,26	160,57	43517,54	12,23	8,20	55,59	41,24	0,86	17,72
6	26216,15	49,97	48,48	123,34	37252,94	10,69	6,69	43,57	41,65	0,77	13,18
7	39123,75	56,92	67,37	165,95	46869,54	15,26	10,53	60,47	46,45	0,88	19,24
8	40872,08	57,77	66,05	157,27	44440,05	15,21	10,29	56,32	38,80	0,97	19,52
9	39599,03	63,73	72,16	162,18	43824,51	15,36	10,30	58,94	33,44	0,93	20,63
10	42462,00	84,62	61,52	513,85	43084,23	15,81	8,19	64,49	40,96	1,29	16,04
12	36432,92	85,83	59,37	538,10	53091,67	14,42	5,52	57,56	55,32	1,25	13,24
14	38473,09	87,95	60,00	517,03	59990,06	14,38	5,60	71,20	59,42	1,18	13,03
16	39773,38	94,66	62,92	521,36	69422,41	14,72	5,96	76,83	69,17	1,25	12,80
18	35407,17	96,86	63,00	522,44	74530,56	14,25	6,30	67,44	75,28	1,34	11,52
20	27411,98	68,17	50,68	401,22	52555,08	22,82	2,93	49,26	54,26	1,22	8,95
22	39085,57	93,15	75,57	515,56	65022,60	41,02	14,55	69,01	69,15	1,34	12,81
24	45104,76	97,47	97,46	599,99	64818,88	22,31	9,22	66,62	73,29	1,32	14,60
26	45104,60	113,77	132,95	779,91	72804,27	27,69	12,32	71,87	87,89	1,35	16,94
28	38131,98	91,55	116,03	663,77	59151,51	24,41	10,12	57,18	71,84	1,25	15,31
30	37016,57	83,41	108,23	636,74	51521,45	24,52	8,91	59,08	62,78	1,32	12,48
32	61683,47	133,44	181,66	1017,47	79942,82	43,67	37,26	83,05	90,60	1,65	21,20
34	45613,52	97,04	135,93	705,58	59957,41	29,82	13,51	65,51	72,67	1,35	15,54
36	35710,75	84,73	119,92	645,92	53303,04	24,77	11,86	50,80	63,12	0,76	13,07

38	39923,07	101,94	135,09	775,02	64796,27	28,13	50,72	56,83	81,23	0,80	15,51
40	37514,40	101,10	123,70	714,13	64287,46	25,93	13,30	63,74	76,92	0,79	15,61
42	24392,08	69,96	81,21	541,29	45883,22	17,57	6,37	40,31	65,58	0,72	11,41
44	38044,88	85,32	105,51	572,98	52974,59	24,00	10,97	54,47	72,36	0,69	13,81
46	39454,15	97,79	114,64	641,21	61858,74	25,36	16,52	68,46	82,56	1,24	62,27
48	28671,31	69,22	69,62	381,66	47297,72	16,81	6,48	54,08	64,05	0,73	13,98
50	35125,32	80,55	80,53	412,22	56425,34	19,81	7,80	63,77	79,10	0,80	17,00
Mín.	20340,73	49,97	47,78	123,34	37252,94	8,36	2,93	40,31	30,70	0,69	8,95
Máx.	61683,47	133,44	181,66	1017,47	105688,03	43,67	50,72	83,05	100,11	1,85	62,27
Média	37178,06	82,60	85,79	475,28	56594,15	20,20	11,44	59,64	62,53	1,07	16,57
D.P.	7568,79	20,95	33,73	234,77	14572,57	8,45	9,56	9,85	18,67	0,31	9,13

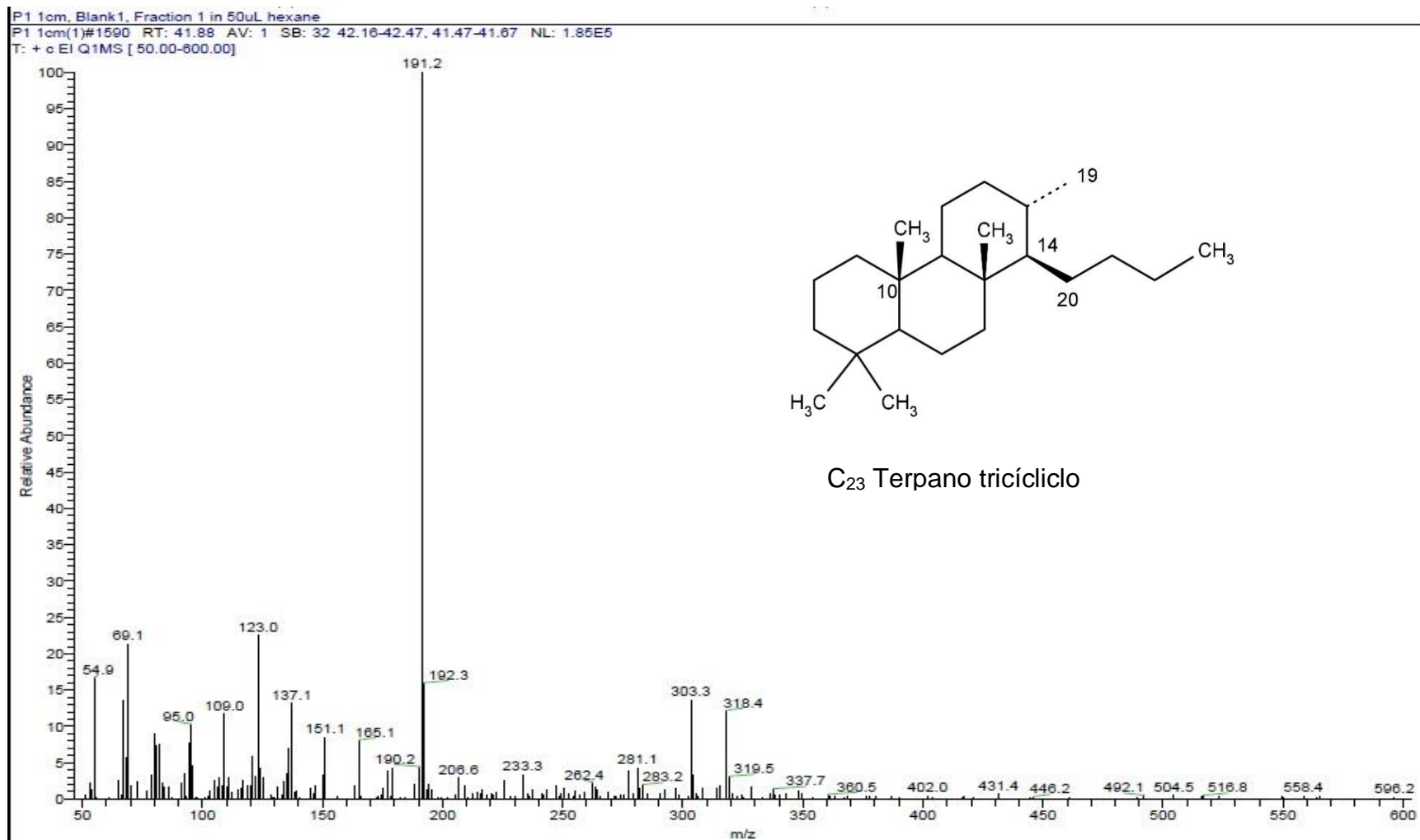


Figura 32: Espectro de massa e fórmula estrutural do composto C₂₃ Terpano tricíclico.

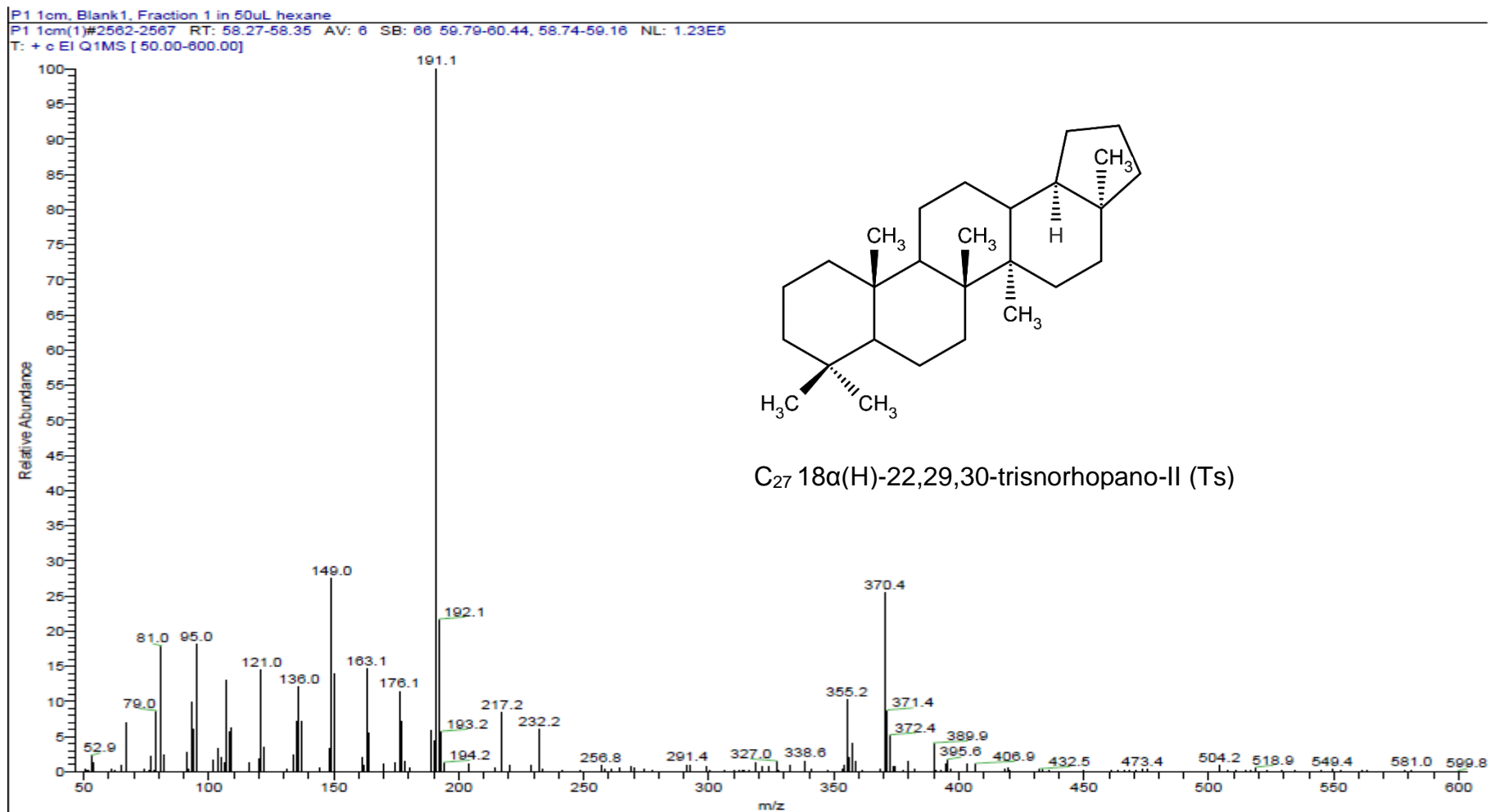
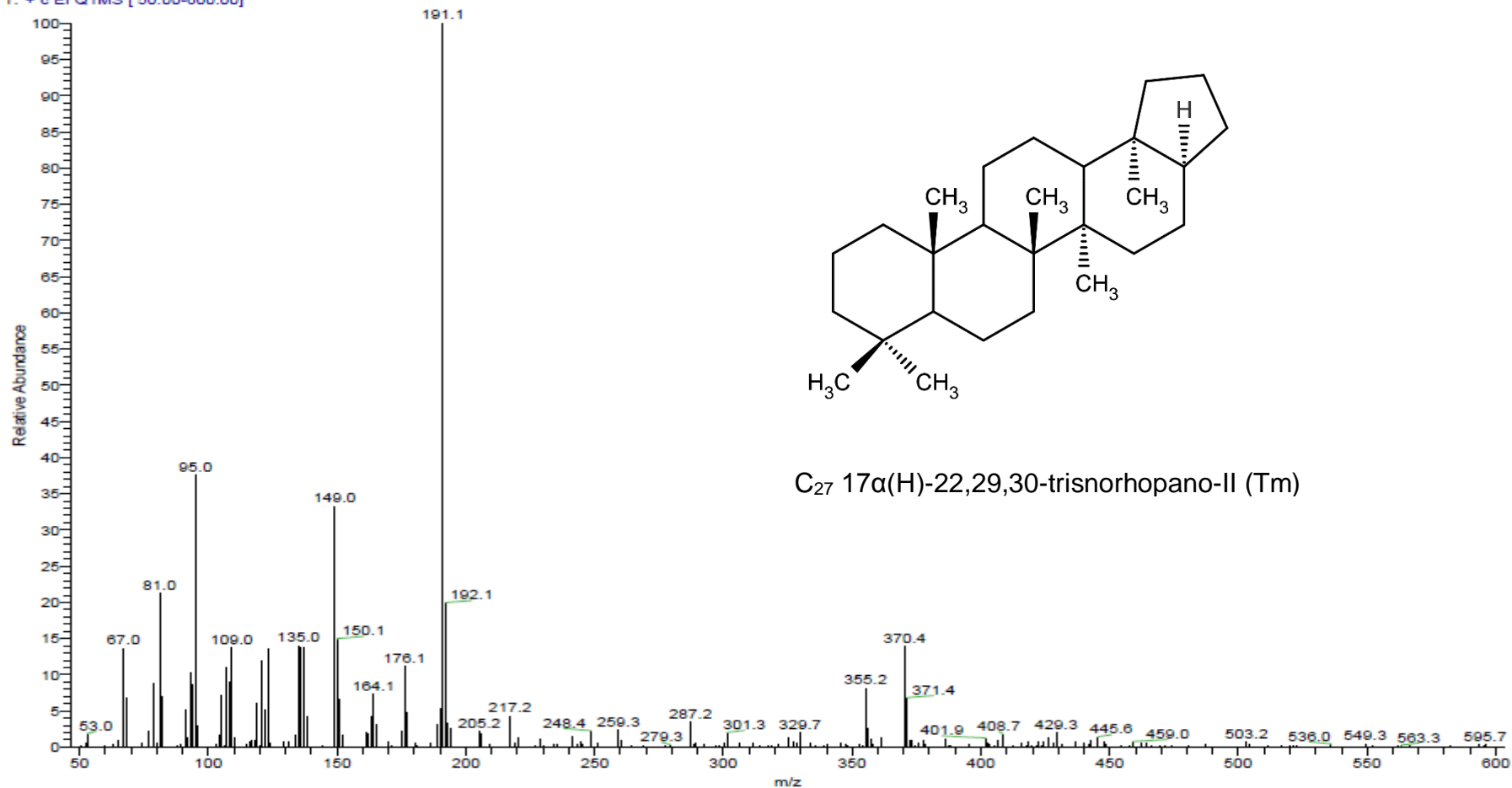


Figura 33: Espectro de massa e fórmula estrutural do composto C_{27} 18 α (H)-22,29,30-trisnorhopano-II (Ts).

P1 1cm, Blank1, Fraction 1 in 50uL hexane

P1 1cm(1)#2629-2634 RT: 59.40-59.48 AV: 6 SB: 66 59.79-60.44, 58.74-59.16 NL: 1.52E5

T: + e EI Q1MS [50.00-600.00]

Figura 34: Espectro de massa e fórmula estrutural do composto C_{27} 17 α (H)-22,29,30-trisnorhopano-II (Tm).

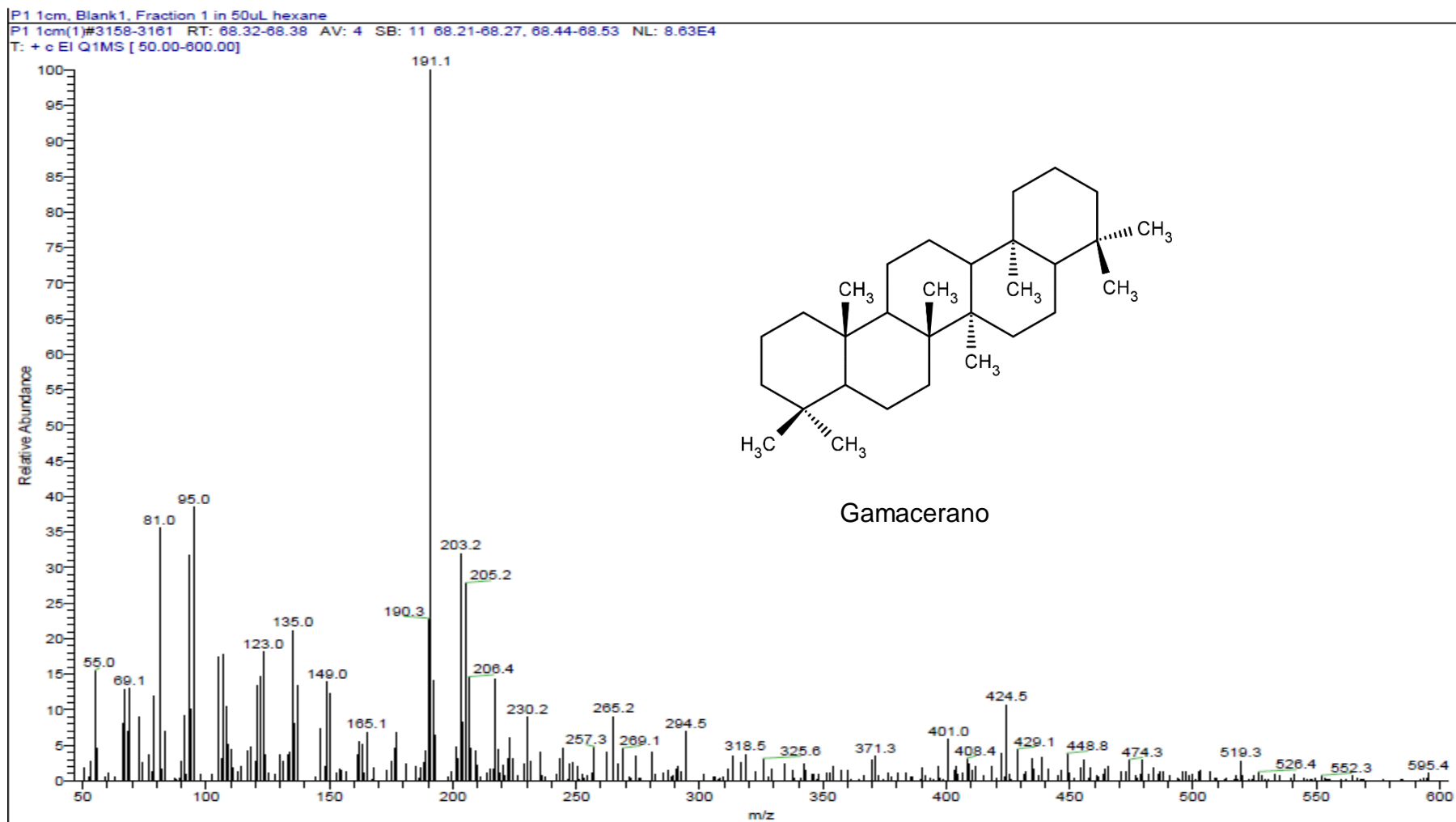
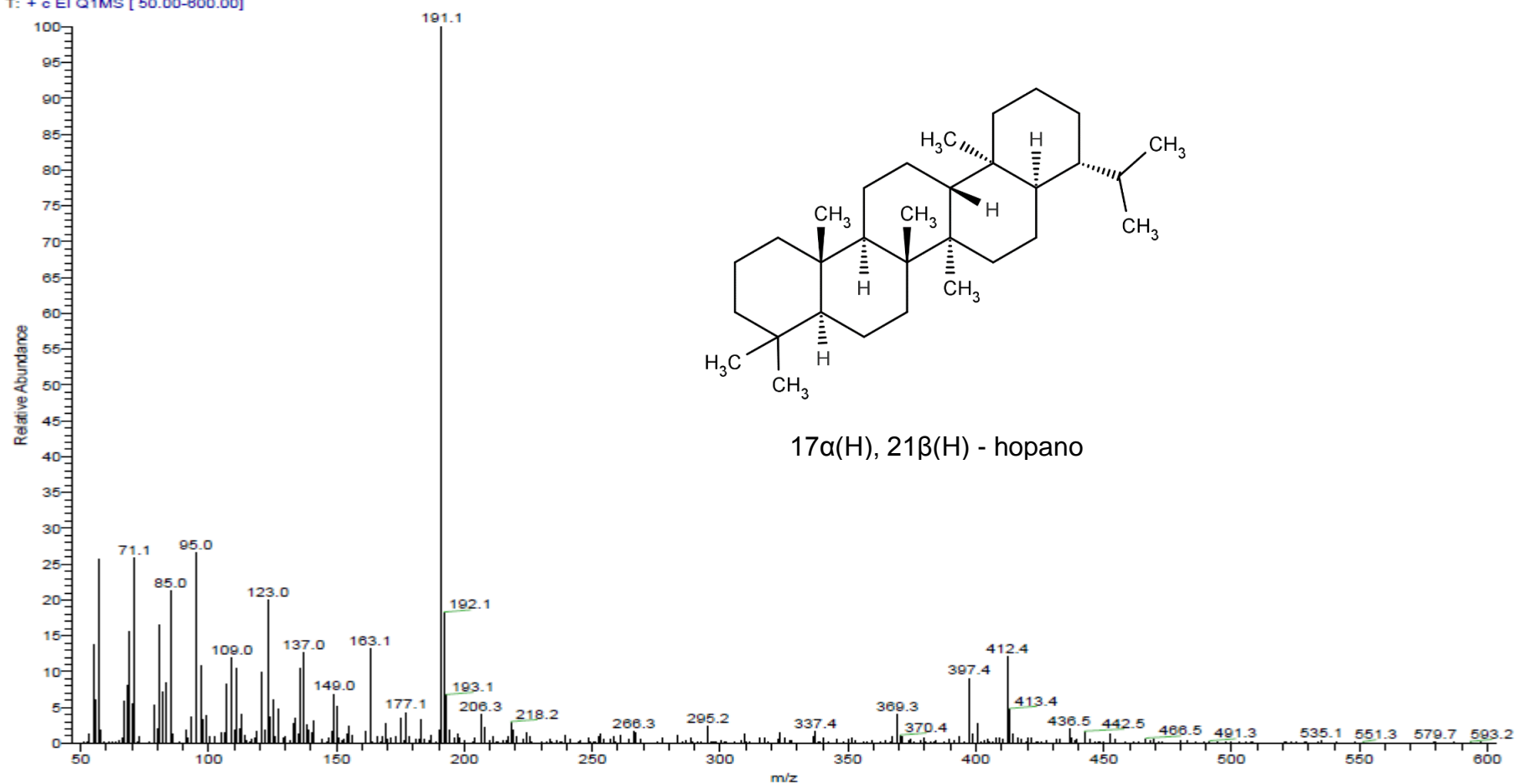


Figura 35: Espectro de massa e fórmula estrutural do composto Gamacerano.

P1 1cm, Blank1, Fraction 1 in 50uL hexane

P1 1cm(1)#2958-2960 RT: 64.95-64.98 AV: 3 SB: 24 65.00-65.20, 64.73-64.90 NL: 3.56E5
T: + e EI Q1MS [50.00-600.00]Figura 36: Espectro de massa e fórmula estrutural do composto 17 α (H), 21 β (H) – hopanos.